



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012602A3

NUMERO DE DEPOT : 09900005

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 09 Janvier 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 05 Janvier 1999 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
Occidental Tower 5005 LBJ Freeway, DALLAS TEXAS 7580-9050(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)s par : Mr.MODRIE, NOVAMARK & VIGNERON, Boulevard du Souverain 7 - B
1170 BRUXELLES.

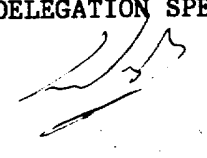
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PRODUCTION DE MERCAPTANS EN UTILISANT DES CATALYSEURS ACIDES HETEROGENES.

INVENTEUR(S) : Cook Charles M., 82 Gordon Street, Williamsville, New York 14221
(US); Albright David E., 115 Spicer Creek Run, Grand Island, New York 14072
(US); Savidakis Michael C., 4709 Tuscarora Road, Niagara Falls, New York 14304 (US)

PRIORITE(S) 06.01.98 US USA09003231

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 09 Janvier 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :



PRODUCTION DE MERCAPTANS EN UTILISANT
DES CATALYSEURS ACIDES HETEROGENES

La présente invention a pour objet un procédé de production de mercaptans. En particulier, elle a pour objet
5 la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat en présence d'un catalyseur acide.

On peut obtenir des mercaptans en faisant réagir des oléfines avec du sulfure d'hydrogène en présence d'un catalyseur hétérogène. Les catalyseurs qui sont utilisés
10 pour cette réaction comprennent les argiles acides telles que l'argile montmorillonite acide lavée (brevet U.S. N° 2.950.324), les silices dopées (brevet U.S. 2.951.875), les zéolites (brevets U.S. 4.102.931 et 5.453.544), l'alumine acide de dopage (EP 0354460B1), et les résines acides
15 échangeuses d'ions (CZ 185469B1, U.S. 4.565.893, et U.S. 4.582.939).

La qualité du catalyseur est déterminée par le pourcentage de transformation de l'alimentation en oléfine en un produit et par la sélectivité (c'est-à-dire, le
20 rendement en produit souhaité). Les meilleurs catalyseurs s'avèrent être les résines acides échangeuses d'ions. Une fois optimisées, elles donnent des sélectivités supérieures à 95 % et des taux de transformation supérieurs à 90 % à des rapports en poids entre le sulfure d'hydrogène et

l'oléfine supérieurs ou égaux à 3 pour 1 à 150 psig et entre 45 et 75°C avec un débit entrant de 0,6 gramme d'oléfine par ml de catalyseur/heure. Malheureusement, les résines acides échangeuses d'ions commencent à se dégrader à 100°C et se décomposent sensiblement à des températures de 140°C. Comme la réaction d'une oléfine avec du sulfure d'hydrogène est fortement exothermique, ceci impose des contraintes significatives sur l'usage de ce type de catalyseur.

10 Selon la présente invention on propose un procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat choisi dans le groupe constitué des oléfines, des alcanols, des diols, des éthers cycliques, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur acide hétérogène ayant la forme M/X dans laquelle M est
15 choisi dans le groupe constitué de TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, et des mélanges de ceux-ci et X est un oxyde ou un anion acide de soufre, de phosphore, ou d'un métal de transition du Groupe III à XII.

20 La présente invention propose aussi un procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat gazeux ou liquide choisi dans le groupe constitué des oléfines ayant 2 à 18 atomes de carbone, des alcanols primaires ayant 1 à 18 atomes de
25 carbone, des diols ayant 1 à 18 atomes de carbone, des éthers cycliques ayant 4 à 18 atomes de carbone, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur acide hétérogène ayant la forme M/X dans laquelle M représente 90 à 99,9 % en poids dudit catalyseur et est choisi dans le groupe
30 constitué de TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, et des mélanges de ceux-ci et X représente 0,1 à 10 % en poids dudit catalyseur et est un oxyde de soufre, de phosphore, ou d'un métal de transition du Groupe III à XII, dans lequel ledit

catalyseur a une surface spécifique supérieure à 5 m²/g et peut comprendre jusqu'à 20 % en poids d'un dopant.

La présente invention propose aussi un procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat choisi parmi le groupe constitué du tétrapropylène, de l'isobutylène, du nonène, du méthanol, de l'hexanol, de l'octanol, du dodécanol, de l'éthylène glycol, du 1,4-butanediol, du tétrahydrofuranne, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur acide hétérogène ayant la forme M/SO₄ dans laquelle M est choisi dans le groupe constitué de TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, et des mélanges de ceux-ci, dans lequel M représente 95,3 à 97,9 % en poids et ledit SO₄ représente 2,1 à 4,7 % en poids, ledit catalyseur a une surface spécifique de 70 à 100 m²/g, et comprend entre environ 0,1 et environ 7 % en poids d'un dopant.

Nous avons découvert que certains catalyseurs hétérogènes acides sont d'excellents catalyseurs pour la réaction des oléfines avec du sulfure d'hydrogène pour produire des mercaptans. Les catalyseurs utilisés dans les modes de réalisation préférés de la présente invention sont significativement supérieurs aux meilleurs catalyseurs existants pour cette réaction, les résines acides échangeuses d'ions. Les catalyseurs du mode de réalisation préféré de la présente invention donnent facilement une transformation presque totale de l'alimentation en oléfine, mais peuvent aussi être optimisés pour donner un produit mercaptan qui contient peu ou pas de sous-produit de sulfure. La sélectivité des catalyseurs du mode de réalisation préféré de la présente invention est supérieure à 95 % et la transformation est aussi supérieure à 95 % à un rapport en poids entre le sulfure d'hydrogène et l'oléfine de 2 pour 1 à 150 psig et 130°C. Le débit, à 4,13

grammes par millilitre de catalyseur/heure, est significativement supérieur au débit des catalyseurs en résine acide échangeuse d'ions. On remarquera que les catalyseurs du mode préféré de réalisation de la présente invention sont thermiquement stables à des températures bien supérieures à 100°C.

Les catalyseurs du mode préféré de réalisation de la présente invention sont stables jusqu'à au moins 200°C et peuvent être régénérés par chauffage à des températures supérieures durant de brèves périodes. Ils sont plus faciles à utiliser industriellement que les résines acides échangeuses d'ions parce qu'ils peuvent être extrudés en différentes formes et tailles pour améliorer l'écoulement et le chargement. De plus, les catalyseurs du mode de réalisation préféré de la présente invention peuvent être chargés directement dans le réacteur tandis que les résines acides échangeuses d'ions doivent en général être chargées sous forme de suspensions aqueuses contenant jusqu'à 50 % de matières solides. Contrairement aux résines acides échangeuses d'ions, le catalyseur de la présente invention ne forme pas une masse de bloc polymérique en cas de surchauffage, ce qui facilite le changement d'un catalyseur épuisé.

La présente invention est maintenant décrite par l'exemple.

Dans le procédé de la présente invention, on fait réagir un substrat avec du sulfure d'hydrogène en présence d'un catalyseur hétérogène acide. Le substrat doit être un gaz, un liquide, ou un solide liquéfiable. On peut utiliser différents types de substrats dans le procédé de la présente invention, y compris des oléfines, des alcanols, des diols, des éthers cycliques, et du benzaldéhyde.

Les oléfines qu'on peut utiliser sont des hydrocarbures insaturés, dans lesquels l'insaturation peut être à une position quelconque. Elles peuvent être mono-insaturées, di-insaturées, ou poly-insaturées, mais sont de préférence mono-insaturées car les mercaptans résultants sont plus intéressants. Si 2 groupes insaturés ou plus sont présents, chaque groupe insaturé forme un mercaptan. L'oléfine doit contenir au moins 2 atomes de carbone et contient de préférence 2 à 18 atomes de carbone car les oléfines supérieures ont peu d'intérêt industriel. Les exemples d'oléfines appropriées comprennent, le dodécène, le tétrapropylène (mélange d'oligomères mono-insaturés obtenu par réaction de propylène), le nonène ou le tripropylène, l'isobutylène, et le propylène. Le tétrapropylène, l'isobutylène, et le nonène sont préférés car ils sont industriellement plus importants.

L'alcanol qu'on peut utiliser a la formule générale ROH, dans laquelle R est un hydrocarbure contenant au moins un atome de carbone; de préférence, R contient 1 à 18 atomes de carbone car ces alcanols sont plus importants. L'alcanol est de préférence un alcanol primaire car ils sont moins coûteux. Des exemples d'alcanols adéquats comprennent, le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, le nonanol, le décanol, et le dodécanol. Les alcanols préférés sont le méthanol, l'hexanol, l'octanol, et le dodécanol car ils sont industriellement plus importants.

Le diol qui peut être utilisé a la formule générale HOROH, dans laquelle R est un hydrocarbure contenant au moins un atome de carbone; de préférence, R contient 1 à 18 atomes de carbone car ces diols sont plus importants. Des exemples de diols comprennent l'éthylène glycol, et le 1,4-butanediol.

Les éthers cycliques qui peuvent être utilisés sont des composés contenant un cycle carboné avec un ou plusieurs atomes d'oxygène dans le cycle. De préférence, l'éther cyclique contient 4 à 18 atomes de carbone. Des
5 exemples comprennent le tétrahydrofurane et les divers éthers couronnes tels que le 18-couronne-6. Le tétrahydrofurane, qui réagit avec le sulfure d'hydrogène pour former du tétrahydrothiophène, est préféré car il est industriellement plus important. Lorsque les éthers
10 couronne réagissent avec le sulfure d'hydrogène au moins un des atomes d'oxygène dans le cycle est remplacé par du soufre.

On peut aussi utiliser du benzaldéhyde comme substrat. Le benzaldéhyde réagit avec le sulfure d'hydrogène pour
15 former du benzyl-mercaptan.

Le catalyseur de la présente invention a la forme M/X, dans laquelle M est du dioxyde de titane (TiO_2), de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), de l'oxyde d'alumine (Al_2O_3), ou un mélange de ceux-ci et X est l'oxyde ou l'anion acide de
20 soufre, de phosphore, ou d'un métal de transition du Groupe III à XII (en utilisant le nouveau Tableau Périodique). Les exemples comprennent SO_4^- , SO_4^{--} , PO_3 , PO_3^{--} , PO_3^{---} , WO_3 , WO_4^- , WO_4^{--} , MoO_3 , MoO_4^- , et MoO_4^{--} . La partie X du catalyseur est de préférence SO_4 car ces catalyseurs ont une équivalence
25 acide supérieure et favorisent donc une réaction plus rapide. Dans la formule M/X, X constitue environ 0,1 à environ 10 % en poids (calculé en SO_3 ou l'équivalent), où le pourcentage est basé sur le poids total du catalyseur, car une portion inférieure de X est moins efficace et une
30 portion supérieure de X réduit l'activité du catalyseur. De préférence, la proportion de X est d'environ 2,1 à environ 4,7 % en poids du poids total du catalyseur.

Le catalyseur peut contenir une petite quantité d'un dopant pour augmenter sa stabilité et rallonger sa durée de vie. Des exemples de dopants qui peuvent être utilisés comprennent Y_2O_3 , CaO , La_2O_3 , et SiO_2 . Les dopants préférés sont La_2O_3 et SiO_2 car ils fonctionnent bien. On peut inclure jusqu'à 20 % en poids (calculé par rapport à l'ion métallique) d'un dopant dans le catalyseur, par rapport au poids total du catalyseur. La quantité préférée de dopant est d'environ 0,1 à environ 7 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur.

Certains des catalyseurs du domaine d'application de la présente invention sont disponibles dans le commerce. Les catalyseurs du domaine d'application de la présente invention peuvent être obtenus relativement facilement en faisant réagir un hydroxyde de métal avec un acide ou un sel d'acide et en calcinant entre environ 300 et environ 900°C, et de préférence entre environ 400 et environ 700°C. Par exemple, le catalyseur de zircone sulfatée peut être obtenu en faisant réagir $(NH_4)_2SO_4$ avec $Zr(OH)_2$ à des températures entre environ 460 et environ 900°C. Le catalyseur doit avoir une surface spécifique d'au moins environ 5 m²/g car les catalyseurs qui ont une surface spécifique inférieure produisent une transformation plus basse. De préférence, le catalyseur a une surface spécifique entre environ 70 et environ 100 m²/g.

La réaction entre le substrat et le sulfure d'hydrogène peut se produire entre 0 et 140°C. Des températures supérieures peuvent conduire à la décomposition du produit et à des températures inférieures la réaction est lente; de préférence, on utilise une température comprise entre environ 80 et environ 120°C. Le rapport en poids entre le sulfure d'hydrogène et le substrat doit être de au moins 1,0 pour assurer une

réaction complète du substrat. On peut utiliser des rapports inférieurs en sulfure d'hydrogène si on souhaite obtenir un produit sulfure plutôt qu'un produit mercaptan. De préférence, le rapport en poids est de 1,0 à environ 3
5 car des rapports supérieurs à 3 ne sont pas nécessaires et gaspillent du sulfure d'hydrogène. Le substrat est sous forme de gaz, de liquide, ou de solide qui a été liquéfié. Le substrat et le sulfure d'hydrogène gazeux passent sur le catalyseur solide. On doit utiliser environ 2 à environ 8 g
10 de catalyseur par gramme de substrat par heure.

Les exemples suivants illustrent plus avant la présente invention.

EXEMPLES

Dans ces exemples,, le réacteur consiste en un tube de
15 ½ pouce (1,3 cm) de diamètre en acier inoxydable 316 de 14
pouces (35,6 cm) ou 36 pouces (91,4 cm) de long équipé
d'une grille de support pour catalyseur et d'un thermocouple interne. Les réacteurs sont soit entourés
d'une enveloppe électrique chauffante ou d'un tube de 1
20 pouce (2,54 cm) de diamètre en acier inoxydable 316 au
travers duquel on pompe du glycol. Le volume et le poids de
catalyseur utilisés sont notés pour chaque charge de
catalyseur. La charge d'alimentation en oléfine liquide est
dosée dans un flux entrant de H₂S. Dans certains cas, on
25 utilise un préchauffage pour réchauffer les réactifs avant
l'entrée dans le réacteur de catalyse. Le débit en H₂S est
contrôlé pour effectuer une série d'essais dans la
fourchette de 0,5 à 20 équivalents molaires. La pression du
réacteur est contrôlée par une vanne d'échappement de
30 contrôle pour effectuer une série d'essais dans la
fourchette de 0 à 180 psig (0 à 1,2 MPa). Les produits de

réaction sont recueillis dans une recette en acier inoxydable. On analyse les échantillons de diverses conditions opératoires par chromatographie gazeuse (CG) pour mesurer la teneur en mercaptan, en sulfure, et en oléfine n'ayant pas réagi. On fait passer le sulfure d'hydrogène et l'oléfine gazeuse sur 34 g de catalyseur. Le catalyseur est constitué de 96,4 % en poids de ZrO_2 et 3,4 % en poids de SO_4 (calculé en SO_3). Le tableau suivant donne les conditions de réaction et les résultats.

Tripopylène vers Nonyl mercaptan tertiaire

Catalyseur	Temp. (°C)	Débit d'alimen- tation (g/min.)	Alimen- tation en H ₂ S (ml/min.)	Pression (psig)	Rapport molaire H ₂ S/ substrat	% d'aire en CG			Débit (g/ml catal./h)	Débit (lb/lb catal./h)
						Oléfine	Mercaptan	Sulfure		
Amberlyst 15 (1)	95	0,649	844	95	9,8	6,1	92,8	1,2	0,927	1,30
ZrO ₂ /SO ₄	130	1,01	536	101	3,0	4,7	88,1	7,2	1,92	1,74

Tétrapropylène vers Dodécyl mercaptan tertiaire

Catalyseur	Temp. (°C)	Débit d'alimentation (g/min.)	Alimentation en H ₂ S (ml/min.)	Pression (psig)	Rapport molaire H ₂ S/substrat	% d'aire en CG			Débit (g/ml catal./h)	Débit (lb/lb catal./h)
						Oléfine	Mercaptan	Sulfure		
Amberlyst 15 (1)	113	1,66	524	155	2,4	0,0	100,0	0,0	1,00	1,38
Zéolite (2)	119	0,055	994	140	13,6	8,6	91,4	0,0	0,79	1,49
ZrO ₂ /SO ₄	130	1,1	880	150	5,8	0	100	0	2,10	1,89
ZrO ₂ /SO ₄	130	1,1	812	160	5,4	0	100	0	2,10	1,89
ZrO ₂ /SO ₄	132	2,2	1023	147	3,4	0,3	99,7	0	4,13	3,73
ZrO ₂ /SO ₄	133	2,2	1023	142	3,4	0,4	99,6	0	4,13	3,73
ZrO ₂ /SO ₄	136	2,2	302	155	1,0	11,2	88,8	0,0	4,13	3,73
ZrO ₂ /SO ₄	137	2,2	598	155	2,0	0,4	99,6	0,0	4,13	3,73

(1) Résine acide échangeuse d'ions commercialisée par Rohm & Haas.

(2) Commercialisée par Zeolyst sous "CBV-400".

Les essais montrent que pour le substrat de tripropylène le catalyseur de la présente invention transforme environ deux fois plus de charge d'alimentation que le catalyseur en résine acide échangeuse d'ions. Les
5 essais avec un substrat de tétrapropylène montrent que le catalyseur de la présente invention a un taux de transformation plusieurs fois supérieur au taux de la résine acide échangeuse d'ions.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat choisi dans le groupe constitué des oléfines, des alcanols, des diols, des éthers cycliques, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur hétérogène acide ayant la forme M/X dans laquelle M est choisi dans le groupe constitué de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , et des mélanges de ceux-ci et X est un oxyde ou un anion acide de soufre, de phosphore, ou d'un métal de transition du Groupe III à XII.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur comprend jusqu'à 20 % en poids d'un dopant.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ledit catalyseur comprend entre environ 0,1 et environ 7 % en poids d'un dopant de La_2O_3 ou SiO_2 .

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel ledit substrat est une oléfine contenant 2 à 18 atomes de carbone.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel ladite oléfine est le tétrapropylène, l'isobutylène, ou le nonène.

6. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel ledit substrat est un alcanol ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit alcanol est un alcanol primaire.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit alcanol primaire est le méthanol, l'hexanol, l'octanol, ou le dodécanol.

9. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel ledit substrat est un diol contenant de 1 à 18 atomes de carbone.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit diol est l'éthylène glycol ou le 1,4-butanediol.

11. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel ledit substrat est un éther cyclique contenant 4 à 18 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit éther cyclique est le tétrahydrofuranne.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit éther cyclique est un éther couronne.

14. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel ledit substrat est le benzaldéhyde.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit X représente 0,1 à 10 % en poids de SO_4 (calculé en SO_3), par rapport au poids total du catalyseur.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel M représente TiO_2 .

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel M représente ZrO_2 .

18. Procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat liquide ou gazeux choisi dans le groupe constitué des oléfines ayant 2 à 18 atomes de carbone, des alcanols primaires ayant 1 à 18 atomes de carbone, des diols ayant 1 à 18 atomes de carbone, des éthers cycliques ayant 4 à 18 atomes de carbone, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur hétérogène acide ayant la forme M/X dans laquelle M représente 90 à 99,9 % en poids dudit catalyseur et est

choisi dans le groupe constitué de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , et des mélanges de ceux-ci et X représente 0,1 à 10 % en poids dudit catalyseur et est un oxyde de soufre, de phosphore, ou d'un métal de transition du Groupe III à XII, dans lequel ledit catalyseur a une surface spécifique supérieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$ et peut comprendre jusqu'à 20 % en poids d'un dopant.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel M représente TiO_2 .

10 20. Procédé selon la revendication 18, dans lequel M représente ZrO_2 .

21. Procédé selon la revendication 18, 19 ou 20, dans lequel X représente SO_4 .

15 22. Procédé de production d'un mercaptan comprenant la réaction de sulfure d'hydrogène avec un substrat choisi dans le groupe constitué du tétrapropylène, de l'isobutylène, du nonène, du méthanol, de l'hexanol, de l'octanol, du dodécanol, de l'éthylène glycol, du 1,4-butanediol, du tétrahydrofurane, et du benzaldéhyde en présence d'un catalyseur hétérogène acide ayant la forme M/SO_4 dans laquelle M est choisi dans le groupe constitué de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , et des mélanges de ceux-ci, dans lequel M représente entre 95,3 et 97,9 % en poids et ledit SO_4 représente entre 2,1 et 4,7 % en poids, ledit 20 catalyseur a une surface spécifique de 70 à $100 \text{ m}^2/\text{g}$, et comprend environ 0,1 à environ 7 % en poids d'un dopant.

23. Procédé selon la revendication 19, dans laquelle M représente ZrO_2 .

24. Mercaptan obtenu par un procédé selon l'une 30 quelconque des revendications précédentes.



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

BO 7350
BE 9900005

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.7)
A	EP 0 796 656 A (PHILLIPS PETROLEUM) 24 septembre 1997 (1997-09-24) * revendications 1,2 * ---	1	
D,A	EP 0 354 460 A (PHILLIPS PETROLEUM) 14 février 1990 (1990-02-14) * revendications 1,7 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 juin 2000	English, R
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

1

EPO FORM 1503.03.82 (P04C48)

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

B0 7350
BE 9900005

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.

28-06-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0796656 A	24-09-1997	US 5733836 A	31-03-1998
		US 5898012 A	27-04-1999
EP 0354460 A	14-02-1990	AT 104304 T	15-04-1994
		DE 68914541 D	19-05-1994
		DE 68914541 T	28-07-1994
		ES 2052836 T	16-07-1994