

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013885A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0822

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 05 Novembre 2002

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 22 Décembre 2000 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.  
1-1 Koraibashi 4-chome Chuo-ku, OSAKA(JAPON)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Boulevard Lambert 140  
- B 1030 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'OXYDE D'ETHYLENE.

INVENTEUR(S) : Oka Yoshihisa, 360-6, Yabata, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, (JP);  
Takematsu Kenichi, 21-C-403, Shishigaya 1-chome, Tsurumi-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa-ken (JP)

PRIORITE(S) 28.12.99 JP JPA37488699

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 Novembre 2002  
PAR DELEGATION SPECIALE :

BAILLEUX  
Conseiller adjoint

## Procédé de préparation d'oxyde d'éthylène.

### Domaine technique.

La présente invention concerne un procédé de  
5 préparation d'oxyde d'éthylène. De manière plus  
détaillée, l'invention concerne un procédé de préparation  
d'oxyde d'éthylène, de manière stable au moyen d'une  
réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur.

### 10 Technique antérieure.

Il est largement répandu dans l'industrie de  
préparer l'oxyde d'éthylène par oxydation d'éthylène en  
phase vapeur en présence d'un catalyseur à l'argent. Dans  
ce procédé, l'oxydation en phase vapeur de l'éthylène est  
15 réalisée en continu, en mettant un gaz de matière  
première d'éthylène, en contact avec un catalyseur  
contenant de l'argent, placé dans un réacteur pour oxyder  
partiellement le gaz, en récupérant l'oxyde d'éthylène  
dans le gaz réactionnel, en ajoutant au gaz réactionnel  
20 contenant de l'éthylène n'ayant pas réagi, de l'éthylène  
frais, etc. pour ajuster la composition du gaz et en  
introduisant ensuite, le gaz mixte résultant en tant que  
gaz de matière première d'éthylène dans le réacteur. Dans  
ce procédé, pour inhiber la formation de dioxyde de  
25 carbone à cause de la combustion complète de l'éthylène,  
on a jusqu'ici additionné un halogénure organique comme

le dichlorure d'éthylène (EDC) comme inhibiteur de la réaction dans le gaz de matière première d'éthylène. Cet halogénure organique est ajouté sous forme gazeuse en faible quantité au gaz de matière première d'éthylène.

5

Problèmes à résoudre par l'invention.

Il existe cependant un problème dans le procédé classique où l'on ajoute l'halogénure organique en tant que gaz, car le procédé est incapable de maintenir la stabilité de la réaction d'oxydation elle-même et la  
10 sélectivité pour l'oxyde d'éthylène n'est pas suffisamment élevée.

Bien que la sélectivité pour l'oxyde d'éthylène dans la technologie actuelle de préparation d'oxyde  
15 d'éthylène, est déjà à un niveau élevé, une augmentation de la sélectivité, de quelques % seulement, conduirait à un effet économique important en considérant la grande échelle de production d'oxyde d'éthylène.

Ainsi, l'invention a pour objet de procurer un  
20 procédé de préparation d'oxyde d'éthylène, qui permette de préparer de l'oxyde d'éthylène de manière stable et avec une sélectivité élevée.

Moyens pour résoudre les problèmes.

25 Les présents inventeurs ont réalisé des recherches sur les causes des problèmes ci-dessus, et ont découvert que dans le procédé classique où un gaz saturé formé par barbotage d'un gaz comme l'éthylène ou l'azote dans un halogénure organique liquide, est ajouté au gaz de  
30 matière première d'éthylène, il est impossible de toujours ajouter l'halogénure organique en une quantité constante au gaz de matière première d'éthylène, ce qui

est une cause de problèmes. Il arrive en effet que les fluctuations de débit et de pression du gaz de matière première d'éthylène auquel l'halogénure organique est ajouté provoquent l'ajout d'une grande quantité d'halogénure organique sous forme de brouillard à un moment donné. Dans ces conditions, le contrôle de la réaction devient très difficile et un progrès stable de la réaction d'oxydation est impossible, par exemple la réaction est rapidement inhibée ou parfois, la réaction est arrêtée. En outre, on a découvert que si la quantité ajoutée d'halogénure organique n'est pas constante, des problèmes surviennent par exemple, du fait que la concentration en halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène devient non uniforme et la sélectivité pour l'oxyde d'éthylène diminue.

Donc, les présents inventeurs ont réalisé des recherches importantes pour disperser uniformément l'halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène et rendre la concentration en halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène sensiblement uniforme, par exemple en maintenant constante la quantité d'halogénure organique ajoutée au gaz de matière première d'éthylène.

Comme méthodes d'addition de l'halogénure organique, outre le procédé classique où il est ajouté sous forme d'un gaz, on considère les procédés suivants.

(1) Addition de l'halogénure organique sous forme d'une solution aqueuse au gaz de matière première d'éthylène.

(2) Addition de l'halogénure organique sous forme d'une solution dans un solvant organique au gaz de matière première d'éthylène.

(3) Addition de l'halogénure organique lui-même sous forme liquide au gaz de matière première d'éthylène.

Il résulte des recherches des présents inventeurs que les faits suivants ont été découverts au sujet des procédés (1), (2) et (3).

Dans le cas du procédé (1), étant donné que l'halogénure organique a généralement une faible solubilité dans l'eau et une masse spécifique élevée, la dissolution de l'halogénure organique dans l'eau est insuffisante et parfois, la réaction peut être en un état dangereux en ce que l'halogénure organique non dissous entre dans le système réactionnel. Dans le cas du procédé (2), le solvant organique utilisé a parfois une mauvaise influence sur la réaction d'oxydation ou altère la qualité de l'oxyde d'éthylène produit.

D'autre part, dans le cas du procédé (3), étant donné que l'on envoie l'halogénure organique à l'état liquide, sous une forme pressurisée depuis une citerne de stockage par une pompe, et qu'on l'introduit dans le gaz de matière première d'éthylène, la pression dans la citerne de stockage peut, usuellement, être rendue inférieure à celle du procédé (la pression du gaz de matière première d'éthylène), ce qui fait qu'une addition excessive est intrinsèquement impossible et qu'il est possible d'ajouter une quantité constante d'halogénure organique au flux de gaz de matière première d'éthylène en accord fidèle avec la fluctuation régulière du flux de gaz de matière première d'éthylène.

L'invention a été réalisée sur base de ces découvertes.

Ainsi, suivant l'invention, on procure un procédé de préparation d'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique

en phase vapeur d'éthylène en présence d'un halogénure  
organique comme inhibiteur, qui se caractérise en ce  
qu'il comprend l'addition de l'halogénure organique sous  
forme liquide au flux de gaz de matière première  
5 d'éthylène.

Description des dessins.

Dans les dessins annexés,  
la Fig. 1 est un diagramme montrant une forme de  
10 réalisation de l'invention, et  
la Fig. 2 est une représentation schématique de la  
coupe longitudinale d'une buse utilisée dans l'invention.

Dans les Fig. 1 et 2, les légendes sont les  
suivantes :

- 15 1. Citerne d'halogénure organique
2. Pompe d'envoi du liquide
3. Conduite d'alimentation en halogénure organique
4. Nébuliseur
5. Echangeur de chaleur
- 20 6. Site d'addition de l'halogénure organique
7. Réacteur
8. Colonne d'absorption de l'oxyde d'éthylène
9. Colonne d'absorption de dioxyde de carbone
10. Buse d'addition de l'halogénure organique
- 25 X. Flèche indiquant le sens du flux de matière  
première

Formes d'exécution de l'invention.

Une forme de réalisation de l'invention est décrite  
ci-dessous, d'après la Fig. 1. Un gaz de matière première  
30 d'éthylène, contenant de l'éthylène, de l'oxygène, des  
gaz inertes, etc. est introduit dans un réacteur  
multitubulaire 7 via un nébuliseur 4 et un échangeur de

chaleur 5, et mis là en contact avec un catalyseur contenant de l'argent, ce par quoi l'éthylène est partiellement oxydé en oxyde d'éthylène. Le gaz réactionnel est introduit dans une colonne absorbant l'oxyde d'éthylène 8 via l'échangeur de chaleur 5, et l'oxyde d'éthylène formé contenu dans le gaz réactionnel est absorbé et récupéré. Une partie du gaz réactionnel sortant de la colonne absorbant l'oxyde d'éthylène 8 est renvoyée au réacteur 7 et le reste de celui-ci est, après qu'une partie ait été purgée, introduit dans la colonne absorbant le dioxyde de carbone 9 via le nébuliseur 4, et après que le dioxyde de carbone ait été absorbé et séparé, renvoyé au réacteur 7. Le gaz réactionnel recyclé depuis la colonne absorbant l'oxyde d'éthylène 8 et la colonne absorbant le dioxyde de carbone 9, est, après avoir été complété par de l'éthylène, du méthane, etc. pour ajuster la composition du gaz, introduit dans le réacteur 7 comme gaz de matière première d'éthylène, ce par quoi la réaction d'oxydation est réalisée en continu. Habituellement, le gaz réactionnel est complété d'oxygène à la colonne absorbant l'oxyde d'éthylène 8.

On transfère un halogénure organique comme inhibiteur de réaction, depuis une citerne d'halogénure organique 1, via une conduite d'alimentation en halogénure organique 3 par une pompe de transfert de liquide 2 et l'halogénure est ajouté sous forme liquide au site d'addition de l'halogénure organique 6. La caractéristique de l'invention repose sur l'addition de l'halogénure organique sous forme liquide dans le flux de gaz de matière première.

Dans l'invention, l'halogénure organique peut être ajouté au flux de gaz de matière première d'éthylène à

n'importe quel site depuis la sortie du nébuliseur 4 jusqu'à l'entrée du réacteur 7 à la Fig. 1, mais il est recommandé de l'additionner à un site (par exemple, 6) entre la sortie du nébuliseur 4 et l'entrée de l'échangeur de chaleur 5.

Le «gaz de matière première d'éthylène» dans cette description, signifie un gaz de matière première introduit dans le réacteur, à savoir un gaz mixte consistant en de l'éthylène, de l'oxygène, du méthane, etc. Habituellement, on ajuste la composition de ce gaz de matière première d'éthylène en complétant le gaz réactionnel recyclé dans la réaction continue avec de l'éthylène frais, du méthane, etc.

Dans l'invention, il est souhaitable de maintenir la température du gaz de matière première d'éthylène à une température supérieure à son point de rosée, de préférence à une température d'au moins 2°C de plus que le point de rosée mais non supérieure à 150°C. Ainsi, l'halogénure organique est presque uniformément vaporisé et dispersé dans le gaz de matière première d'éthylène, l'oxydation en phase vapeur de l'éthylène peut être réalisée de manière stable et on peut prévenir efficacement une combustion complète. La raison n'est pas claire, mais l'on considère que lorsque la température du gaz de matière première d'éthylène est égale ou inférieure au point de rosée, l'humidité dans le gaz de matière première d'éthylène est présente sous forme de brouillard ou il est possible que l'humidité devienne un brouillard et lorsque le liquide halogénure organique, avant vaporisation, rencontre ce brouillard, le liquide halogénure organique est drainé ailleurs et cela empêche l'oxydation partielle stable de l'éthylène.

Dans l'invention, il est souhaitable de maintenir la vitesse massique du flux de gaz de matière première d'éthylène dans l'intervalle allant de 50 à 2000 kg/m<sup>2</sup>.sec, de préférence de 100 à 1000 kg/m<sup>2</sup>.sec. Ainsi, l'halogénure organique est rapidement vaporisé et la concentration de l'halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène reste uniforme. Il en résulte que l'oxydation en phase vapeur de l'éthylène peut être réalisée de manière stable, que l'effet d'inhibition de la réaction de l'halogénure organique est suffisamment étalé et que la sélectivité de l'oxyde d'éthylène est augmentée. « Vitesse massique » signifie la masse de gaz réactionnel d'éthylène passant par unité de temps au travers d'une unité de section transversale.

Suivant une forme de réalisation préférée de l'invention, l'halogénure organique est ajouté sous forme liquide au gaz de matière première d'éthylène maintenu à une température supérieure au point de rosée et à une vitesse massique allant de 50 à 2000 kg/m<sup>2</sup>.sec.

L'halogénure organique est introduit habituellement, depuis une buse ouverte dans le flux du gaz de matière première d'éthylène, de préférence, introduit depuis une buse ouverte contre le flux du gaz de matière première d'éthylène, et de manière plus préférée, introduit depuis une buse ouverte à contre-courant du flux du gaz de matière première d'éthylène. La Fig. 2 est une représentation schématique de la coupe longitudinale d'une buse 10, où une sortie pour l'halogénure organique est placée à contre-courant du flux du gaz de matière première d'éthylène (flèche X).

Par cette introduction de l'halogénure organique depuis une buse 10 ouverte à contre-courant du flux du

gaz de matière première d'éthylène, la vaporisation rapide et la diffusion uniforme de l'halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène peuvent être accélérées et la concentration de l'halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène peut être 5 rendue plus uniforme. L'ouverture de la buse 10 se situe de préférence dans l'intervalle allant de 0,1 à 5 mm. Lorsque l'ouverture est trop grande, il devient difficile de maintenir constante la quantité ajoutée d'halogénure 10 organique et lorsque l'ouverture est trop petite, la perte de pression augmente et une mise en œuvre de précision devient nécessaire, ce qui entraîne des coûts élevés. Afin de rendre uniforme la diffusion de l'halogénure organique, on préfère placer la sortie au 15 voisinage du centre de la section transversale de la conduite de gaz de matière première d'éthylène.

Comme halogénure organique de l'invention, on peut employer parmi les halogénures organiques habituellement utilisés comme inhibiteur de réaction dans la préparation 20 d'oxyde d'éthylène par oxydation en phase vapeur d'éthylène, tous ceux qui sont liquides et qui se transforment en vapeur au moment de l'addition et tous ceux qui sont des gaz mais qui peuvent être liquéfiés et ajoutés sous forme de liquide. Comme exemples 25 représentatifs, on peut mentionner le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de vinyle, le dichlorure d'éthylène, etc. Parmi ceux-ci, on utilise de préférence, le dichlorure d'éthylène.

Pour la quantité ajoutée d'halogénure organique, il 30 n'y a pas de limitation particulière et celle-ci peut être sélectionnée de manière appropriée, dans l'intervalle des quantités ajoutées généralement utilisé

pour l'halogénure organique (de 0,01 ppm à plusieurs dizaines de ppm (en volume)).

Il n'existe pas de limitation particulière au procédé lui-même de préparation d'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique en phase vapeur d'éthylène, et l'on peut adopter les procédés, appareils, conditions de réaction, etc. généralement employés pour la préparation d'oxyde d'éthylène.

10 Effet de l'invention.

Suivant l'invention, on peut ajouter une quantité constante d'halogénure organique au gaz de matière première d'éthylène. Par conséquent, l'halogénure organique peut être dispersé uniformément dans le gaz de matière première d'éthylène et la concentration de l'halogénure organique dans le gaz de matière première d'éthylène peut être rendue sensiblement uniforme. Il en résulte que la réaction d'oxydation est stabilisée, l'effet d'inhibition de la réaction par l'halogénure organique est suffisamment étalé et la sélectivité de l'oxyde d'éthylène est augmentée.

Exemple.

L'invention est plus spécifiquement décrite ci-dessous par un exemple.

Exemple 1.

On charge un catalyseur contenant de l'argent dans la partie tube d'un réacteur 7 tubulaire à enveloppe et on fait passer un gaz de matière première d'éthylène consistant en de l'éthylène, de l'oxygène, des gaz inertes, etc., au travers de la couche chargée de

catalyseur du réacteur, à une pression de 2,5 MPa et à une température allant de 220 à 240°C pour préparer en continu de l'oxyde d'éthylène à un taux de production de 10 à 12 tonnes/heure sur une période de 11 mois. Pendant  
5 la préparation en continu, afin de maintenir la concentration en dichlorure d'éthylène (EDC) dans le gaz réactionnel à 2,5 ppm (volume), on ajoute en continu l'EDC liquide dans la conduite entre la sortie du nébuliseur 4 et l'échangeur de chaleur 5. La vitesse  
10 d'addition varie aux alentours de 200 ml/heure, conformément à la fluctuation de la quantité de produit. La température du gaz à l'entrée du nébuliseur 4 va de 20 à 33°C, la température du gaz à la sortie du nébuliseur 4 va de 36 à 45°C et la vitesse massique du gaz va de 350 à  
15 420 kg/m<sup>2</sup>.sec. La buse 10 d'addition de l'EDC est placée de sorte que la sortie, ayant une ouverture de 1 mm, fait face au sens d'avancement (flèche X) du gaz de matière première d'éthylène.

Pendant le fonctionnement continu sur une période de  
20 11 mois, on confirme par un contrôle quotidien du niveau de liquide dans la citerne d'EDC, que l'on ajoute l'EDC à une vitesse d'addition stable dans le flux de gaz de matière première d'éthylène. Il résulte d'un tel procédé d'addition de l'EDC, qu'il est possible, pendant toute la  
25 période de fonctionnement, de poursuivre la réaction de manière stable sans conduire à une anomalie quelconque de réaction due à l'EDC.

**REVENDICATIONS.**

1. Procédé de préparation de l'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique en phase vapeur d'éthylène en présence d'un halogénure organique comme inhibiteur de réaction, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition de l'halogénure organique sous forme liquide dans le flux de gaz de matière première d'éthylène.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température du flux de gaz de matière première d'éthylène est maintenue de sorte qu'elle soit supérieure au point de rosée.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la vitesse massique du flux de gaz de matière première d'éthylène est maintenue dans un intervalle allant de 50 à 2000 kg/m<sup>2</sup>.sec.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'halogénure organique est introduit depuis une buse ayant une ouverture allant de 0,1 à 5 mm dans le flux de gaz de matière première d'éthylène.

Fig. 1

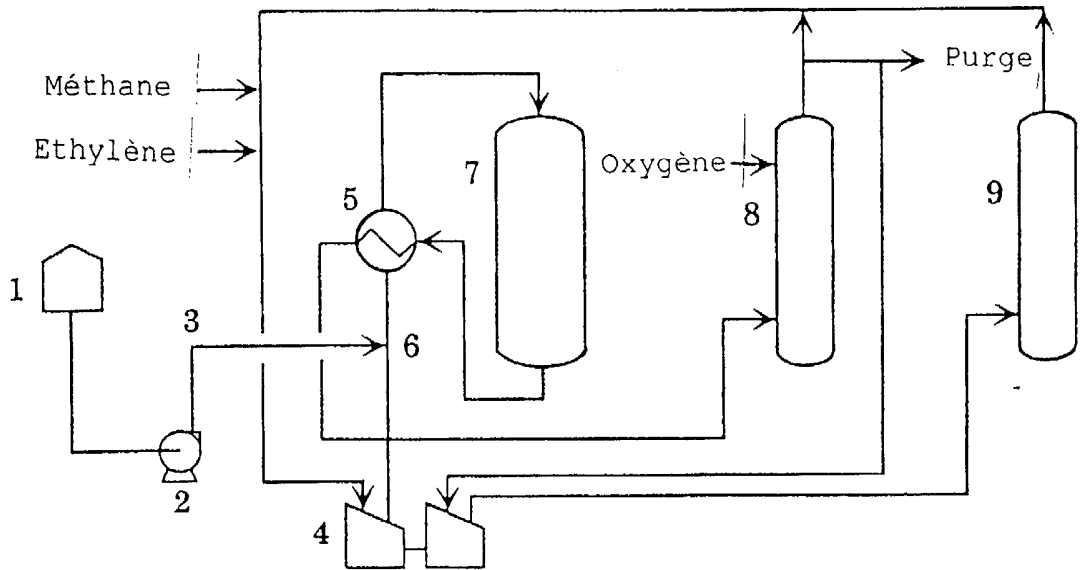
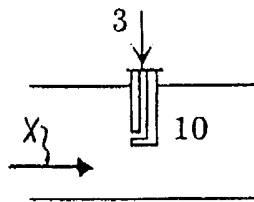


Fig. 2



Abrégé.Procédé de préparation d'oxyde d'éthylène.

Dans la préparation de l'oxyde d'éthylène par oxydation catalytique en phase vapeur d'éthylène, on procure un procédé comprenant l'addition, sous forme liquide, d'un halogénure organique comme inhibiteur de réaction dans le flux de gaz de matière première d'éthylène. Suivant ce procédé, l'oxyde d'éthylène peut être préparé de manière stable et avec une sélectivité élevée.



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 8097  
BE 20000822

| 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)          |
| Y   | US 2 279 469 A (GEORGE H. LAW)<br>14 avril 1942 (1942-04-14)<br>* le document en entier *<br>----  | 1-4  | C07D301/10                                   |
| Y   | EP 0 352 849 A (SHELL INTERNATIONALE<br>RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.)<br>31 janvier 1990 (1990-01-31)<br>* le document en entier *<br>---- | 1-4  |  |
| Y   | EP 0 326 392 A (EASTMAN KODAK CO.)<br>2 août 1989 (1989-08-02)<br>* le document en entier *<br>-----                                     | 1-4  |  |
|   |  |  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.7) |
|   |  |  | C07D   |
|   |  | Date d'achèvement de la recherche  | Examineur                                    |
|   |  | 13 mars 2002   | Beslier, L                                   |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |  |  |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 8097  
BE 2000822

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.

13-03-2002

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|---|--|
| US 2279469                                      | A |                        | AUCUN   |  |
| EP 352849                                       | A | 31-01-1990             | US 4874879 A<br>AU 616551 B2<br>AU 3892189 A<br>BR 8903658 A<br>CA 1329470 A1<br>CN 1040794 A ,B<br>DE 68920658 D1<br>DE 68920658 T2<br>EP 0352849 A1<br>ES 2068884 T3<br>JP 2104580 A<br>JP 2779956 B2<br>KR 134881 B1<br>TR 24812 A   | 17-10-1989<br>31-10-1991<br>15-02-1990<br>13-03-1990<br>17-05-1994<br>28-03-1990<br>02-03-1995<br>03-08-1995<br>31-01-1990<br>01-05-1995<br>17-04-1990<br>23-07-1998<br>22-04-1998<br>26-03-1992   |
| EP 326392                                       | A | 02-08-1989             | US 4897498 A<br>US 4950773 A<br>AT 102615 T<br>AU 3182589 A<br>AU 618792 B2<br>BR 8907211 A<br>CA 1338268 A1<br>CN 1036012 A ,B<br>DE 68913563 D1<br>DE 68913563 T2<br>EP 0326392 A1<br>EP 0397793 A1<br>ES 2051994 T3<br>JP 2854059 B2<br>JP 3502330 T<br>KR 9611382 B1<br>WO 8907101 A1 | 30-01-1990<br>21-08-1990<br>15-03-1994<br>25-08-1989<br>09-01-1992<br>05-03-1991<br>23-04-1996<br>04-10-1989<br>14-04-1994<br>29-09-1994<br>02-08-1989<br>22-11-1990<br>01-07-1994<br>03-02-1999<br>30-05-1991<br>22-08-1996<br>10-08-1989 |

EPO FORM P0463