

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.12.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.06.01 Bulletin 01/26.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

⑦② Inventeur(s) : RICARD JEAN PHILIPPE et GANCET
CHRISTIAN.

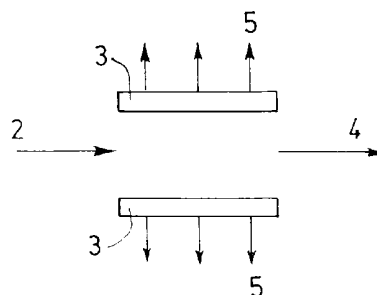
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ PROCEDE DE CONCENTRATION DE SOLUTION D'HYDRAZINE AQUEUSE ET DISPOSITIF POUR SA MISE
EN OEUVRE.

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de concentration
d'une solution d'hydrazine aqueuse, ainsi qu'un dispositif
pour sa mise en oeuvre.

Selon l'invention, ce procédé comprend une étape de
pervaporation sur une membrane ionique.



5 PROCÉDÉ DE CONCENTRATION DE SOLUTION D'HYDRAZINE AQUEUSE
 ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE

10 L'invention a pour objet un procédé de concentration de solution d'hydrazine aqueuse qui permet la production d'hydrazine anhydre, ainsi qu'un dispositif pour sa mise en œuvre.

 L'hydrazine et l'eau forment un azéotrope; sous
15 pression (partielle) de la solution égale à une atmosphère, la teneur en hydrazine de la solution azéotropique est d'environ 69 % (en poids).

 Traditionnellement, un tiers corps est utilisé lors de la distillation azéotropique; l'aniline est très
20 largement utilisée en tant qu'agent d'entraînement. Cependant, l'utilisation d'un tiers corps pose de nombreux problèmes; il est donc souhaitable de ne pas utiliser ce tiers corps.

 Dans la mesure où l'hydrazine et l'eau forment un
25 azéotrope, la distillation classique ne permet pas d'obtenir de l'hydrazine sensiblement pure, sauf lorsque la teneur en hydrazine de la solution d'alimentation à distiller est supérieure à 70 % en poids. En effet, le document "Hydrazine and its derivatives; preparation,
30 properties, applications" par E. Schmidt, Ed. John Wiley & Sons, 1984, enseigne que si l'alimentation de la colonne est une solution contenant plus de 70 % en poids d'hydrazine, alors l'hydrazine pure sortira en tête de la colonne tandis que l'azéotrope (à température maximale)
35 sortira en pied. Ce même document n'enseigne, pour atteindre de telles valeurs supérieures ou égale à 70 %, que la distillation en présence d'un tiers corps (notamment aniline). Ce même document toujours enseigne

que l'azéotrope hydrazine-eau n'est sensiblement pas influencé par les variations de pression, les variations de concentrations étant de 3 % en poids maximum sur un intervalle de pression de 16 à 95 kPa.

5 On connaît aussi les procédés de pervaporation, qui permettent de déshydrater des mélanges binaires tels que ceux à base d'alcools (par exemple isopropanol), de cétones (par exemple méthyléthylcétone), d'amines (par exemple éthylamine), etc. La pervaporation sur membranes
10 hydrophiles ou hydrophobes utilise des différences d'hydrophilie ou de caractère polaire entre eau et alcool, eau et cétone, eau et amine. Lorsque ce procédé de pervaporation sur membranes hydrophiles ou hydrophobes est appliqué au binaire hydrazine-eau, il est
15 sensiblement inopérant.

L'invention propose un procédé de concentration de solution d'hydrazine aqueuse par pervaporation, qui utilise un type de membranes habituellement destinées à l'électrodialyse.

20 Ainsi, l'invention fournit un procédé de concentration d'une solution d'hydrazine aqueuse de départ en une solution concentrée, comprenant l'étape de pervaporation sur une membrane ionique.

Selon un mode de réalisation, la pervaporation
25 est mise en œuvre sur une membrane cationique et la solution concentrée est récupérée côté perméat.

Selon un autre mode de réalisation, la pervaporation est mise en œuvre sur une membrane anionique et la solution concentrée est récupérée côté
30 rétentat.

Selon un autre mode de réalisation, la différence de concentration entre les solutions d'hydrazine aqueuse de départ et concentrée est d'au moins 2 %, avantageusement au moins 4 %.

35 Selon un autre mode de réalisation, la solution concentrée a une concentration en hydrazine supérieure à celle de l'azéotrope considéré sous la pression à laquelle se trouve ladite solution concentrée.

Selon un autre mode de réalisation, la solution d'hydrazine aqueuse de départ est binaire.

L'invention fournit aussi un procédé de production d'hydrazine anhydre, comprenant une première
5 étape de concentration d'une solution d'hydrazine aqueuse de départ en une solution concentrée selon l'invention, et la distillation de cette solution concentrée la pression de distillation étant choisie de telle sorte que la concentration de ladite solution concentrée est
10 supérieure à la valeur de celle de l'azéotrope considéré à la pression de distillation.

Selon un mode de réalisation, la solution concentrée a une concentration en hydrazine supérieure à celle de l'azéotrope considéré sous la pression à
15 laquelle se trouve ladite solution concentrée.

Avantageusement, la pression de distillation est de 1 bar.

L'invention fournit aussi un dispositif de pervaporation (1) comprenant des membranes ioniques (3).

20 Selon un mode de réalisation, les membranes (3) sont cationiques.

Selon un autre mode de réalisation, les membranes (3) sont anioniques.

L'invention fournit un dispositif de production
25 d'hydrazine anhydre, comprenant le dispositif de pervaporation (1) précédent, relié à une colonne de distillation (6). Cette colonne est mise en œuvre de préférence sous pression de 1 bar.

Selon un mode de réalisation, la conduite (8) de
30 soutirage en pied de la colonne est recyclée vers l'alimentation (2) du dispositif de pervaporation (1).

Les dispositifs selon l'invention sont adaptés pour la mise en œuvre des procédés selon l'invention.

35 L'invention est maintenant décrite plus en détails en référence à la figure 1 qui représente un dispositif pour la mise en œuvre de l'invention et selon l'art antérieur, et en référence à la figure 2, qui

représente un autre dispositif pour la mise en œuvre de l'invention.

En référence à la figure 1, une solution d'hydrazine aqueuse est traitée dans un dispositif de pervaporation (1). Ce dispositif comprend une alimentation (2) d'un flux de solution d'hydrazine aqueuse, une membrane (3) de pervaporation et un flux de rétentat (4) et un flux de perméat (5). Le dispositif de pervaporation est mis en œuvre de façon classique, par mise sous dépression au travers de membranes, de sorte que le côté perméat de la membrane est maintenu sous pression réduite par pompage continu ou par un courant d'un gaz.

L'invention est basée sur le fait surprenant qu'il est possible d'obtenir une sélectivité eau-hydrazine en effectuant la pervaporation sur des membranes ioniques (échangeuses d'ions) normalement réservées à l'électrodialyse. Selon que l'on utilise une membrane cationique (échangeuse de cations) ou anionique (échangeuse d'anions), le perméat obtenu est enrichi en hydrazine ou appauvri en hydrazine (dans ce dernier cas c'est le rétentat enrichi en hydrazine qui est utilisé). Ces membranes ioniques provoquent un véritable effet de concentration d'au moins 2 %, avantageusement d'au moins 4 %. Ainsi, en partant d'une concentration initiale proche de l'azéotrope, il est possible de franchir ce dernier sans difficulté particulière.

Les membranes ioniques selon l'invention sont les membranes classiquement utilisées en électrodialyse, à savoir les membranes cationiques, anioniques et bipolaires. Les membranes anioniques peuvent être échangeuses d'anions "base faible" (la membrane ne comporte de charges positives fixées qu'en milieu acide) ou "base forte" (la membrane comporte des charges positives quel que soit le pH de la solution avec laquelle elle est en contact). De même, les membranes cationiques peuvent être "acide faible" ou "acide fort". Les membranes comprennent une matrice polymère organique,

sur laquelle des groupes ioniques sont fixés, par exemple comme suit :

- groupes ammonium ou pyridium pour les membranes anioniques ;
- 5 - groupes carboxyliques et sulfoniques pour les membranes cationiques.

La pervaporation est mise en œuvre de façon classique, à une température comprise, par exemple, entre 50 et 75°C, de préférence entre 60 et 70°C. La
10 température est classiquement réglée grâce à des échangeurs (le perméat étant condensé, le liquide de l'autre côté de la membrane a tendance à se refroidir).

La solution obtenue grâce à ce nouveau procédé de pervaporation présente une concentration en hydrazine
15 supérieure à l'azéotrope. Ceci permet ensuite, par une simple distillation, d'obtenir en tête de l'hydrazine anhydre et, en pied, l'azéotrope correspondant.

Cet azéotrope peut avantageusement être recyclé vers l'unité de pervaporation.

20 La figure 2 représente ce dernier dispositif, dans le cas de la pervaporation sur membranes anioniques (rétentat concentré).

Le rétentat quitte l'unité de pervaporation par la conduite (4) et alimente une colonne de distillation
25 (6) classique. Cette colonne fonctionne classiquement à une pression de 1 bar, avec une température de condensat en tête d'environ 113,5°C et une température de bouilleur en pied d'environ 120,5°C.

L'hydrazine anhydre (moins de 1 % en poids d'eau,
30 avantageusement moins de 0,1 % en poids, préférentiellement moins de 0,01 % en poids) est soutirée par la conduite (7).

L'azéotrope est soutiré par la conduite (8) et est éventuellement recyclé vers l'unité de pervaporation.
35 Il est aussi possible que la colonne de distillation fonctionne sous une pression réduite (la pression considérée étant la pression partielle de la solution).

Plus précisément, en référence à la figure 2, la conduite (4) amène une solution d'hydrazine aqueuse, sous 1 bar, contenant par exemple plus de 70 % en poids d'hydrazine. Cette concentration est supérieure à la concentration de l'azéotrope. Cette solution pénètre dans la colonne à distiller (6). Cette colonne à distiller est classique. Elle est mise en œuvre sous une pression, par exemple atmosphérique, ou plus faible (par exemple 370 mbar). Il est clair que cette pression de la colonne (i.e. la pression de la distillation selon l'invention) est la pression partielle de la solution à distiller. On pourrait tout à fait concevoir qu'un gaz inerte soit injecté dans la colonne, de sorte que la colonne fonctionne sous pression atmosphérique, mais sous une pression partielle de solution d'hydrazine de, par exemple, 370 mbar. Des moyens permettant d'atteindre ces valeurs de pression partielle, lorsque ceux-ci sont requis, sont classiques (ces moyens sont non représentés). Ils peuvent comprendre par exemple des pompes ou une alimentation en gaz inerte. La colonne fonctionnera de préférence à 1 bar. La température du condenseur en tête de la colonne est de préférence fixée à la température d'ébullition de l'hydrazine pure sous la pression considérée, à savoir ici 113,5°C (pour 1 bar). La température du bouilleur en pied de la colonne est de préférence fixée à la température d'ébullition de l'azéotrope recueilli en pied (toujours sous la pression considérée), à savoir ici 120,3°C (pour 1 bar). L'azéotrope recueilli en pied contiendra alors environ 69,4 % en poids d'hydrazine. On peut cependant faire varier la composition de l'azéotrope en faisant varier la température en pied. Ainsi, toujours sous une pression de 1 bar, la température en pied peut être comprise entre 118 et 120,5°C.

Il est clair que les teneurs des divers flux peuvent être variées. On prendra soin cependant que la concentration de la solution d'alimentation de la colonne soit supérieure à la concentration de l'azéotrope qui

serait obtenu sous la pression de fonctionnement de la colonne. Ainsi, en partant d'un flux ayant une teneur en hydrazine supérieure à celle de l'azéotrope considéré sous pression de 1 bar (telle qu'elle peut être obtenue
5 par pervaporation), on peut obtenir par simple distillation un flux d'hydrazine anhydre en tête de la colonne, qui fonctionnerait alors classiquement sous une pression de 1 bar.

Mais il est aussi possible que la solution
10 concentrée issue du procédé de pervaporation soit toujours inférieure à la valeur de l'azéotrope à 1 bar. Dans ce cas, en partant d'un flux ayant une concentration inférieure à celle de l'azéotrope, on peut toujours obtenir par simple distillation un flux d'hydrazine
15 anhydre en tête de la colonne, qui fonctionne sous une pression inférieure à la pression atmosphérique. On peut aussi mettre en œuvre la distillation avec un gaz diluant, de sorte que la pression partielle soit inférieure à la pression atmosphérique de la composition
20 d'alimentation.

Il est aussi possible que, d'une part la concentration de la solution d'alimentation de la colonne soit supérieure à la concentration de l'azéotrope considéré sous une pression de 1 bar, et que d'autre part
25 la colonne fonctionne sous une pression (partielle) inférieure à la pression atmosphérique.

On peut aussi prévoir de combiner les flux du présent dispositif avec d'autres flux, le cas échéant.

La solution d'hydrazine aqueuse de départ
30 comprend bien entendu de l'hydrazine et de l'eau, mais peut aussi comprendre d'autres composants, en des proportions variables (selon la source de la solution d'hydrazine aqueuse de départ). De préférence cependant, cette solution d'hydrazine aqueuse est binaire.

35 L'invention permet donc l'obtention d'hydrazine anhydre sans utiliser de tiers corps, en particulier à partir d'un binaire hydrazine-eau.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Dans ces exemples, on utilise le dispositif décrit plus haut. Dans ce dispositif, la dépression côté perméat est obtenue par pompage sous 5 mbar. La phase vapeur du perméat est condensée dans un condenseur. Le rétentat est recirculé vers l'entrée afin de concentrer la solution (en eau ou en hydrazine, selon le cas). La pervaporation est mise en œuvre à une température d'environ 60°C. La surface des membranes installées est de 126,3 cm².

EXEMPLE 1

Dans le premier exemple comparatif, le dispositif comprend des membranes hydrophiles Pervap 2306 (Sulzer Chemtech). 200 g d'une solution d'hydrazine aqueuse à 62,8 % en poids sont traités pendant 2,45 h. On obtient 35 g d'un perméat contenant 63,3 % en poids d'hydrazine, tandis que le rétentat présente une teneur en hydrazine de 62,7 % en poids. A l'évidence, il n'y a aucun effet de concentration avec ces membranes hydrophiles, la différence de concentration étant inférieure à 1 %. De plus, la productivité en hydrazine pure (i.e. la productivité de la potentialité de concentration) est de :

$$35 \text{ g} \times 0,5 \% = 0,175 \text{ g, soit exprimé en g/m}^2 = 13,9 \text{ g/m}^2,$$

à savoir d'environ 5 g/h.m². Cette productivité est dérisoire.

EXEMPLE 2

Dans le second exemple comparatif, le dispositif comprend des membranes hydrophobes Pervap 1060 (Sulzer Chemtech). 200 g d'une solution d'hydrazine aqueuse à 62,1 % en poids sont traités pendant 2 h. On obtient 45 g d'un perméat contenant 60,9 % en poids d'hydrazine, tandis que le rétentat présente une teneur en hydrazine de 62,4 % en poids. A l'évidence, il n'y a ici non plus aucun effet de concentration avec ces membranes hydrophobes, la différence de concentration étant à

nouveau inférieure à 1 %. La productivité en hydrazine pure est de :

155 g x 0,3 % = 0,465 g, soit exprimé en g/m^2 = 36,8 g/m^2 , à savoir 18,4 g/h.m^2 , elle est donc très faible.

EXEMPLE 3

Dans le premier exemple selon l'invention, le dispositif comprend des membranes échangeuses d'ions cationiques Nafion 450 (DuPont de Nemours). 136,7 g d'une solution d'hydrazine aqueuse à 67,4 % en poids sont traités pendant 2 h. On obtient 23,5 g d'un perméat contenant 73,7 % en poids d'hydrazine (donc une concentration supérieure à celle de l'azéotrope). Il est clair qu'il y a un effet de concentration notable, la différence de concentration étant supérieure à 5 %. La productivité en hydrazine pure est de :

23,5 g x 6,3 % = 1,48 g, soit exprimé en g/m^2 = 117,2 g/m^2 , à savoir 58,6 g/h.m^2 . Cette productivité est élevée.

EXEMPLE 4

Dans le second exemple selon l'invention, le dispositif comprend des membranes échangeuses d'ions anioniques AMV (Asahi Glass). 185 g d'une solution d'hydrazine aqueuse à 65,9 % en poids sont traités pendant 6,75 h. On obtient 153,5 g d'un perméat contenant 70,2 % en poids d'hydrazine (donc ici aussi une concentration supérieure à celle de l'azéotrope). Il est clair qu'il y a un effet de concentration notable, la différence de concentration étant d'environ 5 %. La productivité en hydrazine pure est de :

153,5 x 4,3 % = 6,6 g, soit exprimé en g/m^2 = 522,6 g/m^2 , à savoir 77,4 g/h.m^2 .

Cette productivité est là aussi élevée.

EXEMPLE 5

189 g de la solution concentrée à 73,7 % en poids d'hydrazine obtenue après concentration suivant l'exemple 3 sont distillés dans une colonne à distiller comportant 15 plateaux théoriques. La colonne est alimentée en

permanence par un débit d'azote qui garantit la sécurité, de sorte que la pression partielle d'hydrazine en tête de la colonne est en réalité de 30 664 Pa (230 mm Hg). La distillation avec un taux de reflux de 1,5 a permis
5 d'obtenir en tête 15 g d'hydrazine à 99,7 % en poids. La composition en pied était de 71,5 % en poids d'hydrazine. La température de tête était de 75°C environ et celle en pied était de 112,5°C environ.

10 L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits mais est susceptible de nombreuses variations aisément accessibles à l'homme du métier. Les modes de réalisation peuvent être protégés indépendamment ou en combinaison.

15

REVENDICATIONS

1.- Procédé de concentration d'une solution d'hydrazine aqueuse de départ en une solution concentrée, 5 comprenant l'étape de pervaporation sur une membrane ionique.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pervaporation est mise en œuvre sur une membrane 10 cationique et la solution concentrée est récupérée côté perméat.

3.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pervaporation est mise en œuvre sur une membrane 15 anionique et la solution concentrée est récupérée côté réténtat.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la différence de 20 concentration entre les solutions d'hydrazine aqueuse de départ et concentrée est d'au moins 2 %, avantageusement au moins 4 %.

5.- Procédé selon l'une quelconque des 25 revendications 1 à 4, dans lequel la solution concentrée a une concentration en hydrazine supérieure à celle de l'azéotrope considéré sous la pression à laquelle se trouve ladite solution concentrée.

30 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la solution d'hydrazine aqueuse de départ est binaire.

7.- Procédé de production d'hydrazine anhydre, 35 comprenant une première étape de concentration d'une solution d'hydrazine aqueuse de départ en une solution concentrée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, et la distillation de cette solution concentrée la

pression de distillation étant choisie de telle sorte que la concentration de ladite solution concentrée est supérieure à la valeur de celle de l'azéotrope considéré à la pression de distillation.

5

8.- Procédé de production d'hydrazine anhydre, selon la revendication 7, dans lequel la solution concentrée a une concentration en hydrazine supérieure à celle de l'azéotrope considéré sous la pression à laquelle se trouve ladite solution concentrée.

10

9.- Procédé de production d'hydrazine anhydre, selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la pression de distillation est de 1 bar.

15

10.- Dispositif de pervaporation (1) comprenant des membranes ioniques (3).

11.- Dispositif selon la revendication 10, dans lequel les membranes (3) sont cationiques.

20

12.- Dispositif selon la revendication 10, dans lequel les membranes (3) sont anioniques.

13.- Dispositif de production d'hydrazine anhydre, comprenant le dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, relié à une colonne de distillation (6).

25

14.- Dispositif selon la revendication 13, dans lequel la conduite (8) de soutirage en pied de la colonne est recyclée vers l'alimentation (2) du dispositif de pervaporation (1).

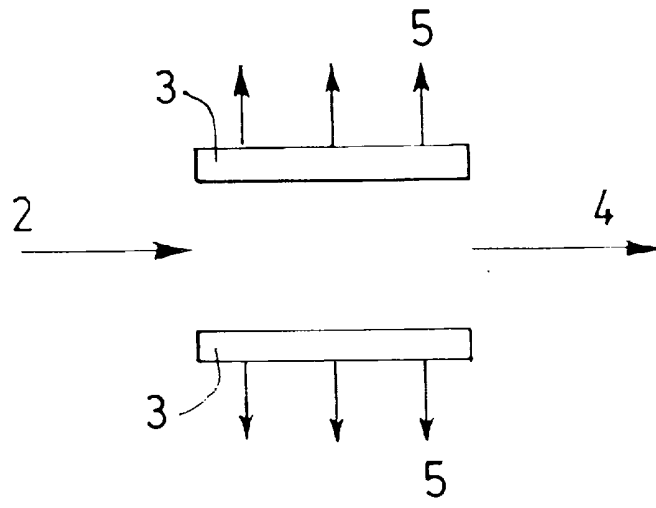
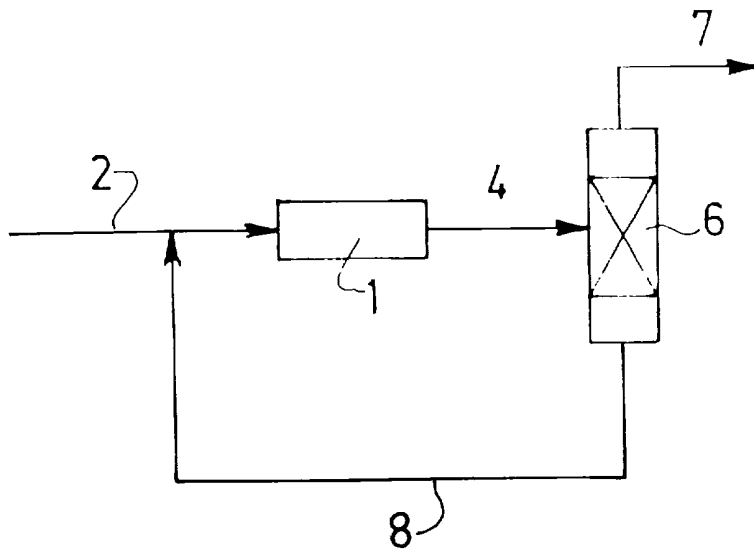
30

15.- Utilisation du dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

35

16.- Utilisation du dispositif selon la revendication 13 ou 14, pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 7, 8 ou 9.

1/1

FIG.1FIG.2

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	R. RAVINDRA: "Separation Studies of Hydrazine from Aqueous Solutions by Pervaporation" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART B: POLYMER PHYSICS, vol. 37, no. 16, 15 août 1999 (1999-08-15), pages 1969-1980, XP002146926 New-York, US * abrégé * * page 1969, colonne 1, ligne 1 - page 1970, colonne 1, alinéa 1 * * page 1971, colonne 2, ligne 15 - ligne 21 * * page 1972, colonne 1, alinéa 3 * * page 1972, colonne 2, dernier alinéa - page 1973, colonne 1, ligne 3 * * page 1977, colonne 1, alinéa 2 - page 1979, colonne 1, alinéa 1 *	1,3-6, 10,12,15	B01D61/36 C01B21/16 B01J47/12
Y	---	7,8,16	
X	FR 2 096 358 A (MONSANTO CO) 11 février 1972 (1972-02-11) * page 1, ligne 1 - page 2, ligne 14 * * page 3, ligne 20 - ligne 23 * * page 4, ligne 2 - ligne 32 * * page 5, ligne 26 - page 7, ligne 20 * * page 9, ligne 12 - ligne 30 * * revendication 1 * --- -/--	1-6, 10-12,15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 septembre 2000		Hoornaert, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
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 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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 728 429 A (CABASSO ISRAEL ET AL) 1 mars 1988 (1988-03-01) * abrégé; revendications 1-3; figure 1 * * colonne 1, ligne 57 - ligne 65 * * colonne 7, ligne 46 - ligne 68 * * colonne 9, ligne 49 - colonne 10, ligne 48 * * colonne 11, ligne 43 - ligne 48 * * colonne 12, ligne 44 - ligne 52 *	10-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Y	----	7,8,16	
X	US 4 788 043 A (KAGIYAMA YASUHIRO ET AL) 29 novembre 1988 (1988-11-29) * figure 1; exemple 1 * * colonne 5, ligne 3 - colonne 6, ligne 22 *	10-13	
A	----	9	
X	WO 97 44121 A (WAY JAMES D ;SUNGPET ANAWAT (US); COLORADO SCHOOL OF MINES (US)) 27 novembre 1997 (1997-11-27) * abrégé; revendication 1; figure 5 * * page 6, ligne 7 - ligne 14 * * page 10, ligne 18 - ligne 24 * * page 11, ligne 13 - ligne 15 *	10-14	
X	US 5 238 573 A (PASTERNAK MORDECHAI) 24 août 1993 (1993-08-24) * le document en entier *	10,11	
X	US 4 952 318 A (PASTERNAK MORDECHAI ET AL) 28 août 1990 (1990-08-28) * le document en entier *	10,12	
A	EP 0 610 775 A (BASF AG) 17 août 1994 (1994-08-17) * le document en entier *	10-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 septembre 2000		Hoornaert, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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 L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)