



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 409/10, 407/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/04717 (43) Date de publication internationale: 16 février 1995 (16.02.95)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00990</p> <p>(22) Date de dépôt international: 8 août 1994 (08.08.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/09705 6 août 1993 (06.08.93) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AMADIO, Joao [BR/FR]; 60, rue Louis-Blanc, F-69006 Lyon (FR). LE CORRE, Brice [FR/FR]; 23, quai Saint-Vincent, F-69001 Lyon (FR). CHARRIN, Jean-Jacques [FR/FR]; 67, cour Eugénie, F-69003 Lyon (FR). HOUZARD, Xavier [FR/FR]; 9, rue Carnot, F-59500 Bron (FR). LAURENT, Philippe [FR/FR]; 13, rue Vialon, F-38150 Roussillon (FR). NOYERIE, Roland [FR/FR]; Rue du Lac-Jacob, F-38150 Salaise-sur-Sanne (FR). QUENTON, Yves-Michel [FR/FR]; Les Terrasses du Rhône, 13, rue du Docteur-Trenel, F-69560 Saintes-Colombes (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BG, BR, CA, CN, FI, JP, KR, PL, RO, RU, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF CUMENE HYDROPEROXIDE</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'HYDROPEROXYDE DE CUMENE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to the field of the production of phenol from cumene. It concerns a process for the preparation of cumene hydroperoxide, continuously, by oxidation of cumene in liquid phase, in the presence of oxygen. The process according to the invention is carried out in the presence of at least one agent selected amongst hydroxide, carbonate of an alkaline and/or alkaline-earth metal; said agent is used in a quantity of 2 to 10 ppb (expressed in sodium hydroxide) with respect to the amount of cumene used. The invention also relates to the utilization of the hydroperoxide thus obtained for the preparation of phenol.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention se situe dans le domaine de la fabrication du phénol à partir de cumène. Elle a pour objet un procédé de préparation d'hydroperoxyde de cumène, en continu, par oxydation en phase liquide de cumène, en présence d'oxygène. Le procédé selon l'invention est réalisé en présence d'au moins un agent choisi parmi l'hydroxyde, le carbonate d'un métal alcalin et/ou alcalino-terreux; ledit agent étant utilisé dans une quantité comprise entre 2 et 10 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la quantité de cumène introduite. L'invention concerne de même l'utilisation de l'hydroperoxyde ainsi obtenu pour la préparation du phénol.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE PREPARATION D'HYDROPEROXYDE DE CUMENE

La présente invention se situe dans le domaine de la fabrication du phénol à partir
5 de cumène. Plus particulièrement la présente invention concerne la première étape de ce procédé, à savoir l'obtention d'hydroperoxyde de cumène.

L'obtention de phénol à partir de cumène est un procédé industriel bien connu, effectué en continu et comprenant essentiellement deux étapes.

La première consiste à oxyder, en phase liquide, le cumène en hydroperoxyde de
10 cumène, en utilisant un gaz contenant de l'oxygène. Puis l'hydroperoxyde ainsi obtenu est, dans une seconde étape, décomposé pour donner le phénol et l'acétone.

Avant cette dernière étape, il est nécessaire de concentrer l'hydroperoxyde formé. En effet, pour des questions d'efficacité du procédé et de sécurité, la réaction d'oxydation du cumène n'est pas conduite au delà d'une certaine concentration en
15 hydroperoxyde dans le mélange réactionnel. La raison est d'éviter une scission prématurée de l'hydroperoxyde formé, qui peut devenir incontrôlable. Habituellement, la teneur en hydroperoxyde ne dépasse pas 40 % en poids du mélange réactionnel, d'où la nécessité de l'étape de concentration préalable à la scission en phénol.

Durant la première partie du procédé, l'hydroperoxyde de cumène est formé en
20 même temps que divers sous-produits, tels que, notamment, le diméthylphénylcarbinol, le peroxyde de dicumyle, l'acétophénone, de même que le phénol et des acides organiques. La présence de ces derniers composés est reconnue comme néfaste sur la réaction. En effet, les acides favorisent la scission de l'hydroperoxyde en phénol, lui-même étant un inhibiteur de la réaction d'oxydation.

25 C'est pourquoi de nombreux procédés préconisent de mettre en oeuvre la réaction d'oxydation du cumène en présence de divers additifs, comme notamment des agents neutralisant lesdits composés, agents choisis en général parmi l'hydroxyde, le carbonate d'un métal alcalin ou encore un sel de métal alcalin de l'hydroperoxyde de cumène.

Un premier type de procédé de préparation d'hydroperoxyde de cumène consiste
30 à mettre en oeuvre la réaction en présence d'agent neutralisant dans des quantités de l'ordre de quelques pourcents. Ces procédés présentent cependant des inconvénients dus à la mise en oeuvre de teneurs relativement importantes de tels agents.

D'une part, ces quantités représentent un surcoût de matières premières non négligeables pour le procédé.

35 D'autre part elles nécessitent l'utilisation d'un matériel supplémentaire avant l'étape de concentration de l'hydroperoxyde de cumène. En effet, il est rappelé que la mise en oeuvre d'additifs de ce type produit des sels de métal alcalin qui doivent être éliminés du mélange réactionnel avant l'étape de concentration, afin d'éviter

l'encrassement des appareils utilisés lors de cette étape de concentration. Or cette opération n'est possible qu'en effectuant un ou plusieurs lavages à l'eau du mélange réactionnel. Cependant, une telle méthode nécessite la mise en oeuvre d'une étape de pré concentration du mélange réactionnel lavé, avant l'étape de concentration de l'hydroperoxyde proprement dite.

Un autre moyen pourrait être envisagé pour éliminer les sels de métal alcalin, tel que la filtration du mélange réactionnel. Cependant, les quantités d'agent mis en oeuvre dans les procédés connus rendent impossible l'exploitation d'une telle méthode sur le plan industriel, car les filtres sont très rapidement encrassés par le dépôt des sels et deviennent donc inutilisables. Par ailleurs, cette opération de séparation est relativement délicate car les sels filtrés sont d'une consistance visqueuse, rendant difficiles la filtration même, puis le nettoyage ultérieur des filtres.

Enfin, des problèmes de sécurité peuvent se poser car lesdits sels sont instables et peuvent s'enflammer spontanément lorsqu'ils sont exposés à l'air.

Un second type de procédé de préparation d'hydroperoxyde de cumène consiste à mettre en oeuvre la réaction avec un agent neutralisant employé dans des quantités de l'ordre de quelques centaines de parties par million par rapport au cumène présent dans le milieu. Un tel procédé est notamment décrit dans la demande de brevet japonais JP 3287574. Cependant ce procédé est mis en oeuvre à une pression élevée.

Un autre type de procédé de préparation de l'hydroperoxyde de cumène connu, consiste à effectuer l'oxydation du cumène sans ajout d'un agent neutralisant. Cependant, lorsque, dans le courant de la réaction, l'acidité augmente dans le ou les réacteurs où a lieu ladite réaction, il est préconisé de modifier certaines caractéristiques de fonctionnement du procédé pour retrouver des conditions favorables de réaction. Ainsi, il est possible de baisser la température, tous les autres paramètres de la réaction étant gardés constants, mais avec l'inconvénient de faire diminuer la vitesse d'oxydation et par conséquent la productivité du procédé. Une autre voie possible serait d'augmenter la température afin de conserver une bonne productivité. Mais dans un tel cas, ceci serait effectué au détriment de la sélectivité et vraisemblablement de la sécurité, du fait d'une scission prématurée possible de l'hydroperoxyde de cumène fabriqué.

Le problème du contrôle de la température de réaction de préparation d'hydroperoxyde a notamment été traité dans la demande de brevet européen EP 32758. Ainsi, lorsqu'une dérive de la température est constatée, il est préconisé d'ajouter 0,05 à 20 g d'une substance basique par tonne du mélange réactionnel. En outre, il est indiqué que la température du mélange réactionnel doit être de préférence baissée. Cependant, cette référence ne traite concrètement que le cas de l'obtention d'hydroperoxyde d'éthylbenzène, composé moins réactif que le cumène.

La présente invention a donc pour but de pallier les inconvénients mentionnés des procédés connus de préparation du phénol à partir de cumène, et plus particulièrement de l'étape d'oxydation du cumène. Ainsi, le procédé selon l'invention permet de mettre en oeuvre la réaction d'oxydation précitée avec des vitesses d'oxydations importantes, sans nécessiter pour leur maintien, de se placer, même transitoirement, dans des conditions moins favorables à la productivité. Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet de s'affranchir des problèmes d'encrassement des filtres placés avant l'étape de concentration de l'hydroperoxyde formé.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne donc un procédé de préparation d'hydroperoxyde de cumène, en continu, par oxydation en phase liquide d'un mélange réactionnel comprenant du cumène, en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction d'oxydation en présence d'au moins un agent choisi parmi l'hydroxyde, le carbonate d'un métal alcalin et/ou alcalino-terreux ; ledit agent étant utilisé dans une quantité comprise entre 2 et 10 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la quantité de cumène introduite.

Il a été trouvé d'une façon tout à fait surprenante que des quantités aussi faibles que celles indiquées ci-dessus étaient suffisantes, pour maintenir des conditions d'oxydation exploitables industriellement. A titre de comparaison, les concentrations en agent neutralisant dans le mélange réactionnel étaient considérablement plus élevées selon les techniques antérieures, car habituellement comprises entre 0,1 et quelques pour-cent.

Par ailleurs, du fait de la présence dudit agent, il n'est plus nécessaire, pour maintenir des conditions de fonctionnement stables, de faire varier les paramètres de la réaction mais simplement d'ajuster la quantité en agent neutralisant.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, le procédé de préparation du phénol à partir du cumène comprend deux étapes principales, l'oxydation du cumène en hydroperoxyde puis la décomposition dudit peroxyde en un mélange d'acétone et de phénol.

La réaction d'oxydation du cumène est généralement conduite dans un ou plusieurs appareils en série (ou oxydeurs). Plus particulièrement, celle-ci est réalisée dans deux à huit appareils.

Le mélange réactionnel en sortie du dernier oxydeur est traité de façon à éliminer les traces de sels de métal alcalin qui s'y trouvent. Toutes les méthodes connues de l'homme du métier pourraient être utilisées. Cependant, d'une façon particulièrement avantageuse, la séparation des sels du mélange réactionnel est effectuée en utilisant la méthode de filtration.

Le mélange réactionnel est ensuite traité afin, d'une part de séparer le cumène n'ayant pas réagi de l'hydroperoxyde de cumène, et d'autre part de concentrer ledit peroxyde jusqu'à obtenir une teneur en ce composé, dans le flux sortant, d'environ 80 à 85 %.

- 5 Cette opération peut être réalisée en une ou plusieurs étapes. D'une façon classique, on met en oeuvre le principe de la distillation sous vide, dans une ou plusieurs colonnes de fractionnement.

Le flux d'hydroperoxyde concentré, est ensuite décomposé en phénol et en acétone.

- 10 Lors de la première étape du procédé, on effectue l'oxydation du cumène par un gaz contenant de l'oxygène, en une ou plusieurs étapes.

Le cumène introduit dans les oxydeurs est constitué en partie de cumène neuf et en partie de cumène recyclé.

- 15 En effet, comme indiqué précédemment, la totalité du cumène introduit n'est pas transformée en hydroperoxyde. Généralement le taux de transformation du cumène est compris entre 20 et 40 %. Aussi, pour des raisons évidentes d'économies, la plupart du temps, il est prévu de recycler dans le procédé le cumène n'ayant pas réagi.

La proportion de cumène recyclé n'est pas critique et l'homme du métier est à même de régler celle-ci.

- 20 Quelle que soit la nature du cumène (cumène neuf ou cumène recyclé), celui-ci présente de préférence une pureté d'au moins 99,5 %, et plus particulièrement d'au moins 99,8 %.

Par ailleurs, le cumène est substantiellement exempt d'acide et de phénol.

- 25 Ainsi, le cumène n'ayant pas réagi est traité, avant d'être réintroduit dans le procédé, afin de le débarrasser de toutes les impuretés qu'il contient, et plus particulièrement des impuretés acides.

- 30 D'une façon classique, on procède à un ou plusieurs cycles de lavages du cumène, chaque étape étant suivie d'une décantation. Dans un premier temps, on effectue un traitement avec une solution aqueuse d'une base choisie notamment parmi les hydroxydes de métal alcalin ou alcalino-terreux. La concentration de ces solutions est comprise entre 10 et 20 %. Puis on effectue une ou plusieurs étapes de lavage/décantation à l'eau du cumène ainsi traité, afin d'éliminer toutes traces de sels de métal alcalin ou alcalino-terreux restantes.

- 35 Ces opérations sont en général entreprises à une température se situant entre 25 et 45 °C.

Il est à noter que le procédé selon l'invention ne favorise pas la formation des sous-produits, comme notamment le phénol. Par conséquent, la teneur en matières

polluantes, se retrouvant principalement dans les eaux de lavage du cumène est diminuée, facilitant par conséquent l'épuration de celles-ci.

La réaction d'oxydation est effectuée en présence d'un gaz contenant de l'oxygène. On peut utiliser à cette fin toute source d'oxygène, pure ou diluée, telle que
5 l'air, enrichi ou non en oxygène. D'une façon avantageuse, on utilise de l'air comme agent d'oxydation du cumène.

Chacun des oxydeurs est muni de moyen d'introduction de gaz contenant l'oxygène. Habituellement, et pour optimiser la qualité du mélange liquide/gaz, l'introduction d'oxygène est effectuée en pied des oxydeurs, par tout moyen connu de
10 l'homme du métier.

La teneur en oxygène introduite dans le mélange réactionnel est d'au moins 8 % et de préférence d'au moins 20 %.

D'une façon générale et pour des raisons de sécurité, la quantité d'oxygène dans les gaz sortant de chacun des oxydeurs est maintenue inférieure à 6,5 %. Plus
15 particulièrement, la quantité d'oxygène est maintenue entre 2 et 6,5 % et de préférence entre 4,5 et 6,5 %.

La caractéristique essentielle de l'invention réside dans le fait que l'on introduit dans les oxydeurs, un agent choisi parmi l'hydroxyde, le carbonate d'un métal alcalin et/ou alcalino-terreux ; ledit agent étant utilisé dans une quantité considérablement plus
20 faible que celle des procédés connus car comprise entre 2 et 10 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la quantité de cumène introduite.

De préférence, la quantité d'agent introduite est comprise entre 2 et 5 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium).

L'agent choisi est plus particulièrement un composé à base d'un métal alcalin, tel que notamment la soude, la potasse, le carbonate de sodium, le carbonate de
25 potassium.

L'agent est mis en contact avec le mélange réactionnel, de préférence sous la forme d'une solution aqueuse. La concentration en agent dans la solution est telle qu'elle permette de respecter la gamme de concentration de 2 à 10 ppb
30 (exprimé en hydroxyde de sodium) dans ledit mélange.

L'introduction de l'agent peut être effectuée en continu ou discontinu, dans l'un ou chacun des oxydeurs. Dans ce dernier cas, la quantité totale d'agent dans le mélange réactionnel ne dépasse pas 10 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la
quantité de cumène introduite.

35 L'agent est injecté de telle sorte que le pH du mélange réactionnel reste compris entre 3 et 5.

Le temps de séjour du mélange réactionnel dans chacun des oxydeurs est compris entre 10 à 48 heures.

La température de réaction est comprise entre 70 et 110 °C. De préférence, la température est comprise entre 75 à 90 °C.

Il est à noter que d'une façon classique la température de réaction varie dans les oxydeurs et plus particulièrement qu'elle diminue quand la concentration en hydroperoxyde de cumène augmente.

Cette mesure, connue de l'homme du métier, est nécessaire pour éviter tout risque de décomposition prématurée du peroxyde et conserver un bon rendement.

La réaction d'oxydation peut être effectuée sous pression atmosphérique ou sous une légère surpression. Ainsi, on peut convenablement réaliser l'oxydation à une pression comprise entre 1 et 3 bar absolus.

Le mélange réactionnel après la ou les étapes successives d'oxydation subit une filtration pour éliminer les traces de sels de métal alcalin et/ou alcalino-terreux. D'une façon surprenante, on n'a pas constaté d'encrassement des filtres dû au fait que la réaction d'oxydation du cumène était mise en oeuvre en présence d'un agent alcalin ou alcalino-terreux. Ainsi, le procédé selon l'invention rend possible l'utilisation de filtre à l'échelle industrielle, donc apporte une simplification importante de l'étape de séparation des sels de métal alcalin ou alcalino-terreux du mélange réactionnel.

Le mélange réactionnel ainsi traité est ensuite fractionné et concentré par une distillation sous vide, réalisée en une ou plusieurs étapes.

Le cumène récupéré à l'issue de cette distillation est recyclé vers les oxydeurs, après avoir été purifié selon la méthode indiquée auparavant.

L'hydroperoxyde de cumène est obtenu avec une concentration d'environ 85 %.

La scission de l'hydroperoxyde en phénol et en acétone est ensuite réalisée selon les conditions bien connues de l'homme de l'art.

Des exemples concrets mais non limitatifs du procédé selon l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE :

Dans un réacteur en acier continu, de volume total égal à 8 litres, alimenté en continu par une solution de cumène lavé contenant 0,1 % d'HPOC (hydroperoxyde de cumène), de l'air et une solution aqueuse de soude, est effectué l'étape d'oxydation.

L'impact d'un arrêt de l'alimentation en soude est mis en évidence par la baisse du titre en HPOC, l'augmentation du titre en phénol et acidité : la température doit être augmentée pour conserver la productivité. Cette modification conduit à une dégradation supplémentaire de la masse réactionnelle.

Les quantités de soude injectées pour rétablir un profil d'oxydation normal sont très faibles : de l'ordre de 5 ppb en soude 100 %. Ceci permet une fiabilisation remarquable de l'unité sans dégradation des performances des appareils en aval : concentration et distillation.

5

Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Intervalle de temps (h)	Cumène (Kg/h)	Soude (mg/h)	T (°C)	HPOC (%)	pH	Phénol (ppm)	Acidité (ppm)	O2 (%)
0-62	0,1	5.10 ⁻⁴	78,2	30,1	3,6	4	30	6,2
62-124	0,1	0	80	29,5	-	4	30	6,2
124-186	0,1	0	80,6	27,3	3,3	28	55	6,5
186-248	0,1	5.10 ⁻⁴	78,3	27,9	3,9	8	30	6,0
248-310	0,1	5.10 ⁻⁴	78	29	3,8	4	25	5,8

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'hydroperoxyde de cumène, en continu, par oxydation en phase liquide d'un mélange réactionnel comprenant du cumène, en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction d'oxydation en présence d'au moins un agent choisi parmi l'hydroxyde, le carbonate d'un métal alcalin et/ou alcalino-terreux ; ledit agent étant utilisé dans une quantité comprise entre 2 et 10 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la quantité de cumène introduite.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une quantité d'agent comprise entre 2 et 5 ppb (exprimé en hydroxyde de sodium) par rapport à la quantité de cumène introduite.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise un agent choisi parmi la soude, la potasse, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un flux de cumène d'une pureté d'au moins 99,5 et de préférence d'au moins 99,8.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un flux de cumène substantiellement exempt d'acide et de phénol.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un mélange réactionnel comprenant au moins 8 % et de préférence d'au moins 20 % d'oxygène.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à une température comprise entre 75 et 120 °C, et de préférence entre 75 et 110°C.
8. Utilisation de l'hydroperoxyde obtenu en mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour obtenir du phénol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 94/00990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C409/10 C07C407/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9206, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 92-044352 & JP,A,3 287 574 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 18 December 1991 see abstract ---	1
Y	EP,A,0 032 758 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 29 July 1981 see page 3; claims 1,2 ---	1
Y	US,A,4 262 143 (M. BECKER) 14 April 1981 see column 3, line 57 - column 4, line 18; claims 1-3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 1994

Date of mailing of the international search report

12. 10. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International application No.

PCT/FR 94/00990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0032758	29-07-81	CA-A- 1156264 JP-C- 1641785 JP-B- 2058263 JP-A- 56118060 US-A- 4329514	01-11-83 18-02-92 07-12-90 16-09-81 11-05-82
US-A-4262143	14-04-81	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.
PCT/FR 94/00990

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C409/10 C07C407/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9206, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 92-044352 & JP,A,3 287 574 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 18 Décembre 1991 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
Y	<p>EP,A,0 032 758 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 29 Juillet 1981 voir page 3; revendications 1,2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
Y	<p>US,A,4 262 143 (M. BECKER) 14 Avril 1981 voir colonne 3, ligne 57 - colonne 4, ligne 18; revendications 1-3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 Septembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12. 10. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.

PCT/FR 94/00990

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0032758	29-07-81	CA-A-	1156264	01-11-83
		JP-C-	1641785	18-02-92
		JP-B-	2058263	07-12-90
		JP-A-	56118060	16-09-81
		US-A-	4329514	11-05-82

US-A-4262143	14-04-81	AUCUN		
