



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011954A3

NUMERO DE DEPOT : 09800682

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 07 Mars 2000

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 23 Septembre 1998 à 14H55 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ELF ATOCHEM S.A.
Cours Michelet 4 & 8, F-92800 PUTEAUX / HAUTS-DE-SEINE(FRANCE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

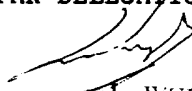
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : SYNTHESE DU 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE.

INVENTEUR(S) : Bonnet Philippe, rue du Capitaine Robert Cluzon 20, 69007 Lyon
(FR);Wendlinger Laurent, Avenue du Général de Gaulle 44, 69230 Saint-Genis Laval (FR)

PRIORITE(S) 23.09.97 FR FRA 9711794 17.02.98 FR FRA 9801882

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 07 Mars 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Synthèse du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet la fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

En raison de l'appauvrissement de la couche d'ozone, une limitation de la production des chlorofluorocarbones entièrement halogénés (CFC) a été programmée dès 1986 (protocole de Montréal) et une réactualisation (convention de Copenhague en 1992) a arrêté le principe de l'abandon total de ces produits à la fin de l'année 1995.

Les recherches pour trouver des substituts à ces composés se sont d'abord focalisées sur des produits contenant des atomes d'hydrogène (HCFC), puis sur des produits ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbures. Parmi ceux-ci, un intérêt croissant pour les composés en C₃ semble se manifester.

Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, connu sous la désignation F245fa, est sans danger pour la couche d'ozone. Il appartient donc à la catégorie des substituts potentiels aux CFC et son utilisation a été évoquée dans différentes demandes de brevet, notamment comme agent d'expansion pour mousse (JP 5239251), comme gaz propulseur et solvant de nettoyage pour l'industrie électronique (DD 298419) et enfin comme fluide caloporteur (JP 2272086)..

Le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane peut être préparé de différentes façons, en particulier:

- par hydrogénation catalytique du 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propène (Knunyants et al., *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 1960, 1412-1418; C.A. 55 : 349c et *Kinet. Katal.* 1967, 8(6), 1290-1299 ; C.A. 69 : 3510n),
- par hydrogénéolyse du 1,2,2-trichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (brevet US 2942036),
- par réaction du tétrahydrofurane avec le trifluorure de cobalt (Burdon et al., *J. Chem. Soc. C*, 1969, 13, 1739-1746).

Ces procédés n'étant pas exploitables industriellement, il a récemment été proposé dans les demandes de brevet EP 703 205 et WO 9601797 de fabriquer le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction du fluorure d'hydrogène avec le 1,1,1,3,3-pentachloropropane ou un dérivé partiellement fluoré du 1,1,1,3,3-pentachloropropane, en phase liquide et en présence d'un catalyseur. Le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, utilisé comme produit de départ, peut être facilement préparé en une seule étape par réaction du tétrachlorure de carbone avec le chlorure de vinyle, deux produits industriels largement disponibles. Par "dérivé partiellement fluoré du 1,1,1,3,3-pentachloropropane", on entend ici les composés réactionnels intermédiaires tels que le 3-chloro-1,1,1,3-tétrafluoropropane (F244), le 3,3-dichloro-1,1,1-

trifluoropropane (F243), le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (F1233zd), le 1,1,3,3-tétrachloro-1-fluoro propane (F241), 1,3,3-trichloro-1,1-difluoro-propane (F242), 1,3,3-trichloro-3-fluoro-propène (F 1231 zd), 1,3-dichloro-3,3-difluoro-propène (F1232zd) et le 1,3,3,3-tétrafluoro-propène (F1234ze).

Bien que ces deux publications mentionnent généralement que le catalyseur peut être choisi parmi les dérivés métalliques, notamment ceux des métaux appartenant aux groupes principaux IIIa, IVa et Va et aux sous-groupes IVb, Vb et VIb, elles préconisent d'utiliser préférentiellement les dérivés de l'antimoine et plus particulièrement les pentahalogénures d'antimoine qui conduisent à une transformation importante du 1,1,1,3,3-pentachloropropane et à une sélectivité élevée en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

Tous les exemples de ces deux publications ont été réalisés en utilisant comme catalyseur un pentahalogénure d'antimoine (SbCl_5 ou SbF_5). Malheureusement, l'emploi de ces catalyseurs s'accompagne de phénomènes de corrosion importants, ce qui rend difficile l'exploitation industrielle d'un tel procédé.

D'autre part, la demande internationale WO 97/08117 décrit un procédé de préparation, en deux étapes, d'un composé aliphatique fluoré, à partir d'une oléfine chlorée, qui met en œuvre comme intermédiaire une oléfine chlorofluorée.

Ainsi, l'exemple 1 de ce brevet décrit la préparation du F245fa, à partir du 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène, également dénommé F 1230za, avec passage obligatoire par le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comme intermédiaire. Ce document enseigne que seule l'étape de conversion de l'intermédiaire oléfinique chlorofluoré doit être catalysée. Le catalyseur envisagé pour cette étape est un fluorure de Sb, Sn, Ti et tout particulièrement un mélange de Sb(V) et Ti (IV). Ce procédé est cependant difficile à mettre en œuvre industriellement.

Des composés à base de titane tel que le tétrachlorure de titane ont déjà été utilisés comme catalyseurs de fluoration en phase liquide pour la réaction de fluoration de l'acétylène en 1,1-difluoroéthane (brevet US 2 830 100), celle du trichloroéthylène en 1,1,2-trichloro-1-fluoroéthane (brevet US 4 383 128) ou la synthèse du 1-chloro-2-fluoroéthane à partir du chlorure de vinyle (brevet FR 1 534 403). A.E. Feiring (J. of Fluorine Chemistry 13 (1979) 7-18) a étudié l'addition d'HF sur le tétrachloroéthylène catalysée par TiCl_4 . Ce composé du titane a également été utilisé comme catalyseur pour la réaction de fluoration du chlorure de vinylidène en 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (brevet EP 378 942), celle du trifluoroéthylène en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (brevet EP 574 077) ou celle du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (demande de brevet WO 95/04022). Certains effets de synergie ont également été mis en évidence entre TiCl_4 et SbCl_3 (brevet US 5 202 509), avec un solvant nitré ou une sulfone pour la synthèse du 1,1-

dichloro-1-fluoroéthane à partir du chlorure de vinylidène (demande de brevet WO 94/13607) ou récemment avec SbCl_5 pour la fluoration du trichloroéthylène en F134a (J. Chem. Soc. Chem. Communications 1994 (7) 867).

De l'examen de la littérature, il ressort que TiCl_4 est le plus souvent utilisé pour catalyser l'addition d' HF sur une double liaison et rarement pour l'échange Cl-F sur un substrat saturé.

Il a maintenant été trouvé, de manière surprenante, que TiCl_4 et plus généralement les composés à base de titane sont de bons catalyseurs de la réaction de fluoration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane, du 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou du 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd) en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. Ils présentent une bonne activité sans les inconvénients générés par les catalyseurs à base d'antimoine en ce qui concerne la corrosion. De plus, contrairement à l'antimoine, les catalyseurs au titane ne sont pas désactivés par réduction et ne conduisent pratiquement pas à la sous-production de composés lourds en C_6 , lesquels ne peuvent pas être recyclés pour donner le produit final désiré (F 245fa).

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (F245fa) par réaction, en phase liquide, du fluorure d'hydrogène avec un composé A choisi parmi le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F240fa), un dérivé partiellement fluoré du F240fa, le 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd), caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un composé à base de titane.

Les F1230zd et za peuvent être préparés par déshydrochloration du F240fa à une température comprise entre 20 et 100°C, en présence, comme catalyseur, d'un acide de Lewis tel que AlF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 . Les dérivés partiellement fluorés du 1,1,1,3,3-penta-chloropropane peuvent être préparés en faisant réagir le 240fa avec HF en présence d'un catalyseur de fluoration par exemple à base de sb.

Comme composés à base de titane, on utilise de préférence les halogénures de titane comme les chlorures, les fluorures ou les chlorofluorures, mais on peut utiliser aussi les oxydes ou les oxyhalogénures. Le tétrachlorure de titane s'est révélé particulièrement intéressant.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut être réalisée de façon connue en soi, de manière discontinue, semi-discontinue ou continue.

En mode discontinu, on opère dans un autoclave agité dans lequel les réactifs sont préalablement introduits avant le début de la réaction ; la pression dans l'autoclave est alors la pression autogène et varie donc avec l'avancement de la réaction.

Lorsque le procédé est mis en oeuvre selon un processus semi-discontinu, l'appareillage utilisé est constitué d'un autoclave surmonté d'un simple condenseur ou surmonté d'une colonne de rétrogradation et d'un condenseur de reflux, et équipé d'une vanne de régulation de pression. Comme précédemment, la totalité des réactifs est préalablement introduite dans l'autoclave, mais les produits de la réaction à bas point d'ébullition (en particulier le F245fa) sont extraits en continu durant la réaction.

Lorsque le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en mode continu, on utilise le même appareillage qu'en mode semi-discontinu et on introduit les réactifs en continu, préférentiellement dans un milieu constitué par une solution de catalyseur dans de l'HF.

La quantité de catalyseur à mettre en oeuvre peut varier dans de larges limites. Elle est généralement comprise entre 0,0005 et 0,1 mole, de préférence entre 0,001 et 0,05 mole, par mole d'HF. Dans tous les cas, on préfère travailler avec une quantité de catalyseur inférieure à sa limite de solubilité dans l'HF.

Le catalyseur selon l'invention n'étant pas générateur de corrosion, la quantité de fluorure d'hydrogène à utiliser en mode discontinu ou semi-discontinu est généralement comprise entre 0,5 et 50 moles par mole de F240fa et, de préférence entre 2 et 20 moles. Dans le cas du mode continu, on préfère opérer en injectant les réactifs dans un milieu constitué d'HF.

La température de mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut généralement être comprise entre 30 et 180°C. Elle est de préférence choisie entre 70 et 150°C et, plus particulièrement, entre 100 et 140°C.

Lorsqu'on opère en semi-discontinu ou en continu, la pression opératoire est choisie de façon à maintenir le milieu réactionnel en phase liquide. Elle se situe généralement entre 5 et 50 bars et, préférentiellement, entre 10 et 40 bars.

La température du condenseur est réglée en fonction de la quantité et de la nature des produits susceptibles d'être évacués durant la réaction. Elle est généralement comprise entre -50 et 150°C et, préférentiellement, entre 0 et 100°C.

Dans l'exemple suivant qui illustre l'invention sans la limiter, les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Exemple 1

On a opéré selon le mode semi-discontinu décrit ci-dessus, dans un autoclave agité de 1 litre en inox 316L contenant une petite éprouvette (masse : 5 g ; surface : 760 mm²) en inox 316L et surmonté d'un condenseur alimenté par de l'eau industrielle à 17°C. Dans cet autoclave on a chargé 228 g d'HF (11,4 moles) et 11,8 g de TiCl₄ (0,062 mole). L'autoclave a ensuite été chauffé jusqu'à 110°C à l'aide d'un bain d'huile circulant dans une double enveloppe. Après stabilisation en

température du milieu réactionnel, on a alimenté en continu 19 g/heure de F240fa (0,09 mole/h) et une partie des produits les plus volatils a été dégazée en continu par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de pression maintenue à 20 bars. Après passage dans un barboteur à eau puis dans un sécheur, ces produits ont été recueillis dans un piège en Inox refroidi à l'azote liquide.

Après 5 heures de réaction, on a arrêté l'opération et analysé par chromatographie en phase gazeuse les gaz piégés et le milieu réactionnel. Cette analyse indique que la conversion du F240fa s'élève à 88% avec les sélectivités suivantes:

- F245fa : 11 %
- F244 : 36 %
- F243 : 35 %
- F1233zd : 18 %

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Après séparation du F245fa, le F240fa non converti et les intermédiaires sous-fluorés F244, F243 et F1233zd peuvent être recyclés au réacteur.

Par ailleurs, la pesée de l'éprouvette en inox 316L maintenue dans le milieu durant toute la réaction n'a fait apparaître aucune différence de poids par rapport à son poids initial. Aucune corrosion n'a donc été observée.

Exemple 2

On opère suivant le même mode opératoire, le même appareillage et les mêmes conditions que ceux décrits dans l'exemple 1.

Dans l'autoclave alimenté en continu, on charge 245g d'HF (12,25 moles) et 12,5g TiCl_4 (0,066 mole). Après chauffage du milieu réactionnel à 110°C et stabilisation de la température, on alimente 18g/heure de F1230za (0,1 mole/h). Une partie des produits les plus volatils est dégazée en continu par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de pression maintenue à 20 bars. Après passage dans un barboteur à eau puis dans un sécheur, ces produits ont été recueillis dans un piège en inox refroidi à l'azote liquide.

Après 5 heures de réaction, on a arrêté l'opération et analysé par chromatographie en phase gazeuse les gaz piégés et le milieu réactionnel. Cette analyse indique que la conversion du F1230za s'élève à 90 % avec les sélectivités suivantes :

- F 245fa : 8 %
- F 244 : 25 %
- F 243 : 25 %
- F 1233zd : 39 %
- lourds : 3 %.

Les pourcentages indiqués sont des pourcentages molaires.

Après séparation du F245fa, le F1230za non converti et les intermédiaires sous-fluorés F244, F243 et F1233zd peuvent être recyclés au réacteur.

Par ailleurs, la pesée de l'éprouvette en inox 316L maintenue dans le milieu durant toute la réaction n'a fait apparaître aucune différence de poids par rapport à son poids initial. Aucune corrosion n'a donc été observée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication du 1,1,1,3,3-pentafluoropropane par réaction du fluorure d'hydrogène avec un composé A choisi parmi : le 1,1,1,3,3-pentachloropropane (F240fa), un dérivé partiellement fluoré du F240fa, le 1,1,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230za) ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd) en phase liquide, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un composé à base de titane.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé A est le F240fa ou un dérivé partiellement fluoré du F240fa.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le composé A est le F1230za ou le 1,3,3,3-tétrachloro-1-propène (F1230zd).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le composé à base de titane est un halogénure, un oxyde ou un oxyhalogénure de titane, de préférence le tétrachlorure de titane.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire HF/composé A est compris entre 0,5 et 50, de préférence entre 2 et 20.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on opère à une température comprise entre 30 et 180°C, de préférence entre 70 et 150°C, et plus particulièrement entre 100 et 140°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on utilise 0,0005 à 0,1 mole de catalyseur par mole d'HF, de préférence de 0,001 à 0,05.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 547568
FR 9711794

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 703 205 A (ATOCHEM ELF SA) 27 mars 1996 * colonne 2; revendications *	1-5
X	WO 97 15540 A (SOLVAY) 1 mai 1997 * page 2 *	1-5
Y	WO 95 09140 A (ALLIED SIGNAL INC) 6 avril 1995 * revendications 1-8 *	1,2
Y	WO 95 04021 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * exemple 4 *	1,2
D,Y	WO 95 04022 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * revendications 3-5; exemple 2 *	1,2
E	WO 98 00378 A (ALLIED SIGNAL INC) 8 janvier 1998 * revendications *	1-4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 juin 1998		Bonnevalle, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire 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		

Am 312 =

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

FA 547568
FR 9711794

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire 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,
ni de l'Administration française

24-06-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0703205 A	27-03-1996	FR 2724928 A	29-03-1996
		AU 3284395 A	04-04-1996
		CA 2159063 A	27-03-1996
		CN 1130614 A	11-09-1996
		DE 69501534 D	05-03-1998
		JP 8104655 A	23-04-1996
WO 9715540 A	01-05-1997	FR 2740132 A	25-04-1997
		AU 7284996 A	15-05-1997
WO 9509140 A	06-04-1995	AU 7724194 A	18-04-1995
		CN 1132502 A	02-10-1996
		EP 0728126 A	28-08-1996
		JP 9503207 T	31-03-1997
WO 9504021 A	09-02-1995	US 5395997 A	07-03-1995
		EP 0711266 A	15-05-1996
		JP 8508041 T	27-08-1996
WO 9504022 A	09-02-1995	AU 6745194 A	09-02-1995
		CN 1128016 A	31-07-1996
		EP 0717728 A	26-06-1996
		JP 2690200 B	10-12-1997
		JP 8511271 T	26-11-1996
		US 5728904 A	17-03-1998
WO 9800378 A	08-01-1998	US 5763706 A	09-06-1998

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP 0 703 205 A (ATOCHER ELF SA) 27 mars 1996 * colonne 2; revendications *	1,2,4-7
X	WO 97 15540 A (SOLVAY) 1 mai 1997 * page 2 *	1,2,4-7
Y	WO 95 09140 A (ALLIED SIGNAL INC) 6 avril 1995 * revendications 1-8 *	1,4
Y	WO 95 04021 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * exemple 4 *	1,4
D,Y	WO 95 04022 A (ALLIED SIGNAL INC) 9 février 1995 * revendications 3-5; exemple 2 *	1,4
P,X	WO 98 00378 A (ALLIED SIGNAL INC) 8 janvier 1998 * revendications *	1,4-6
D,A	WO 97 08117 A (LAROCHÉ IND INC) 6 mars 1997 * page 9 - page 10 *	1,3-7
E	WO 98 21171 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 mai 1998 * revendications; exemple 2 *	1-7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.8)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 novembre 1998		Bonnevalle, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		

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

FA 552970
FR 9801882

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire 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.
ni de l'Administration française

10-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0703205 A	27-03-1996	FR 2724928 A	29-03-1996
		AU 3284395 A	04-04-1996
		CA 2159063 A	27-03-1996
		CN 1130614 A	11-09-1996
		DE 69501534 D	05-03-1998
		JP 8104655 A	23-04-1996
WO 9715540 A	01-05-1997	FR 2740132 A	25-04-1997
		AU 7284996 A	15-05-1997
		CZ 9801254 A	15-07-1998
		EP 0858440 A	19-08-1998
		NO 981800 A	11-06-1998
WO 9509140 A	06-04-1995	AU 7724194 A	18-04-1995
		CN 1132502 A	02-10-1996
		EP 0728126 A	28-08-1996
		JP 9503207 T	31-03-1997
WO 9504021 A	09-02-1995	US 5395997 A	07-03-1995
		EP 0711266 A	15-05-1996
		JP 8508041 T	27-08-1996
WO 9504022 A	09-02-1995	AU 6745194 A	09-02-1995
		CN 1128016 A	31-07-1996
		EP 0717728 A	26-06-1996
		JP 2690200 B	10-12-1997
		JP 8511271 T	26-11-1996
		US 5728904 A	17-03-1998
WO 9800378 A	08-01-1998	US 5763706 A	09-06-1998
WO 9708117 A	06-03-1997	US 5616819 A	01-04-1997
		AU 6248396 A	19-03-1997
		EP 0854847 A	29-07-1998
		US 5684219 A	04-11-1997
WO 9821171 A	22-05-1998	AU 5432498 A	03-06-1998

EPO FORM P0465