



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

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 55/14, 51/43</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/46510 (43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00939 (22) Date de dépôt international: 29 mai 1997 (29.05.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07171 4 juin 1996 (04.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HENRIET, Eric, B. [FR/FR]; 89, rue du Pensionnat, F-69003 Lyon (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). PATOIS, Carl [FR/FR]; 2, avenue Jules Jusserand, F-69003 Lyon (FR). PERRON, Robert [FR/FR]; La Pecolière, F-69390 Charly (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ADIPIC ACID BY CRYSTALLIZATION</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE PAR CRISTALLISATION</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention discloses a method for purifying adipic acid by crystallization or recrystallization in at least one carboxylic acid. More precisely, it discloses an improvement in adipic acid crystallization or recrystallization, characterised in that the said crystallization or recrystallization is effected in at least one carboxylic acid with a melting point below 20 °C. The presence of carbon monoxide during crystallization or recrystallization can have a favourable effect on the adipic acid purity, in particular by reducing the content of metal catalyst traces of the adipic acid. The adipic acid purity can also be improved when the crystallization or recrystallization is effected in presence of a strong proton acid.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente invention concerne un procédé de purification de l'acide adipique par cristallisation ou recristallisation dans au moins un acide carboxylique. Plus précisément elle concerne un perfectionnement à la cristallisation ou à la recristallisation de l'acide adipique, caractérisé en ce que ladite cristallisation ou recristallisation est effectuée dans au moins un acide carboxylique ayant un point de fusion inférieur à 20 °C. La présence de monoxyde de carbone pendant la cristallisation ou la recristallisation peut avoir un effet avantageux sur la pureté de l'acide adipique, en particulier pour réduire la teneur de l'acide adipique en traces de catalyseur métallique. La pureté de l'acide adipique peut aussi être améliorée lorsque la cristallisation ou la recristallisation est effectuée en présence d'un acide protonique fort.</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.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE PAR CRISTALLISATION

La présente invention concerne un procédé de purification de l'acide adipique par cristallisation ou recristallisation dans au moins un acide carboxylique.

5 L'acide adipique est l'une des deux matières de base de la préparation du polyamide 6-6. Pour les applications du polyamide 6-6, il est nécessaire d'avoir une très grande pureté et cette pureté doit déjà exister au stade des précurseurs, notamment au stade de l'acide adipique.

10 Selon le procédé de préparation de l'acide adipique, les impuretés qu'il recèle sont évidemment différentes. Le présent procédé peut s'appliquer à l'acide adipique provenant des divers procédés de synthèse. En effet, une des impuretés les plus gênantes et parfois les plus coûteuses est constituée par la présence de traces du catalyseur utilisé lors de la préparation de l'acide adipique.

15 Cependant dans l'exposé qui suit, le procédé sera appliqué plus particulièrement à l'acide adipique issu de la double hydroxycarbonylation du butadiène ou encore issu de l'oxydation du cyclohexane.

20 La première hydroxycarbonylation du butadiène conduit à un mélange d'acides penténoïques, principalement à l'acide 3-penténoïque. La deuxième hydroxycarbonylation porte sur les acides penténoïques obtenus dans la première réaction et conduit à l'acide adipique contenant également une certaine quantité d'acide méthyl-2 glutarique, d'acide éthyl-2 succinique, ainsi que d'autres composés, provenant déjà de la première réaction d'hydroxycarbonylation, tels que la gamma-valérolactone, les acides penténoïques non transformés, l'acide méthylbuténoïque. Il contient aussi
25 des traces du catalyseur utilisé dans la deuxième réaction d'hydroxycarbonylation, le plus souvent l'iridium et/ou le rhodium.

L'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique est généralement réalisée en présence de cobalt et dans ce procédé l'acide adipique obtenu contient des traces de catalyseur au cobalt.

30 L'acide adipique étant peu soluble à froid et beaucoup plus soluble à chaud dans l'eau, ce solvant est généralement utilisé pour la cristallisation dudit acide.

Cependant, compte-tenu des puretés très grandes exigées de plus en plus pour l'acide adipique, notamment en ce qui concerne les traces métalliques, une ou même plusieurs recristallisations dans l'eau s'avèrent souvent insuffisantes.

Outre la gêne que peut occasionner la présence de traces métalliques pour les diverses utilisations de l'acide adipique, la valeur elle-même de certains catalyseurs comme l'iridium ou le rhodium, compte-tenu des tonnages très importants de l'acide adipique, fait que leur récupération la plus poussée possible est indispensable dans le cadre d'un procédé industriel économiquement viable.

La présente invention consiste en un procédé amélioré de cristallisation ou de recristallisation de l'acide adipique, caractérisé en ce que ladite cristallisation ou recristallisation est effectuée dans au moins un acide carboxylique ayant un point de fusion inférieur à 20 °C.

Les acides carboxyliques mis en oeuvre dans le présent procédé sont plus particulièrement les acides carboxyliques aliphatiques, saturés ou comportant une insaturation éthylénique.

Ce sont de préférence les acides monocarboxyliques, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides monocarboxyliques, on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, les acides butanoïques, les acides pentanoïques, les acides hexanoïques, les acides penténoïques.

L'acide acétique et les acides penténoïques sont préférés, l'acide acétique en raison de sa disponibilité et de son utilisation dans la synthèse de l'acide adipique à partir du cyclohexane, et les acides penténoïques parce qu'ils sont un intermédiaire dans la préparation de l'acide adipique à partir du butadiène.

La pureté de l'acide adipique ainsi recristallisé peut encore être améliorée lorsque la recristallisation est effectuée en présence de monoxyde de carbone.

Le monoxyde de carbone peut constituer au moins en partie l'atmosphère surmontant la solution dans le réacteur de cristallisation ou de recristallisation (ou ciel du réacteur) ou créer dans ledit réacteur une pression supérieure à la pression atmosphérique.

En pratique, on opérera donc sous une pression absolue de 0 bar (de préférence au moins 0,5 bar) à 50 bars de monoxyde de carbone, la limite supérieure n'ayant pas de caractère critique, mais étant représentative d'un appareillage industriel qui ne soit pas excessivement coûteux.

L'acide adipique brut soumis à la recristallisation selon le présent procédé est habituellement un acide adipique ayant déjà subi un ou plusieurs traitements de purification, notamment par cristallisation dans l'eau, par raffinage ou encore par distillation, afin d'avoir une pureté minimale de 95 % environ.

Généralement l'acide adipique que l'on recristallise par le procédé de l'invention a une pureté de 95 % à 99,95 %.

La recristallisation consiste à dissoudre l'acide adipique à purifier dans le minimum d'acide carboxylique aliphatique à chaud, c'est-à-dire habituellement à une température de 80°C à 250°C, éventuellement sous atmosphère ou pression au moins partielle de monoxyde de carbone, puis à faire cristalliser l'acide adipique dissous par un
5 refroidissement de la solution, éventuellement après un ensemencement de la solution à l'aide de cristaux d'acide adipique pur.

Généralement la quantité d'acide carboxylique utilisée est celle qui conduit à une solution saturée d'acide adipique à la température choisie. A titre indicatif, à 90°C la solution saturée dans l'acide 3-penténoïque comporte environ 33 % d'acide adipique en
10 poids par poids.

La teneur en catalyseur de l'acide adipique peut également être diminuée lorsque l'on réalise la recristallisation en présence d'un acide protonique fort.

Par acide protonique fort, on entend dans le présent texte un acide protonique minéral ayant un pKa inférieur à 1.

15 A titre d'exemples non limitatifs de tels acides protoniques forts, on peut citer l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique.

La quantité d'acide protonique fort peut varier de 0 mole à 100 moles par mole de métal catalyseur compris dans l'acide adipique. De préférence, la quantité d'acide
20 protonique varie de 0 mole (encore plus préférentiellement de 1 mole) à 50 moles par mole de métal catalyseur.

Le procédé de l'invention comprend également la cristallisation de l'acide adipique à partir des mélanges réactionnels qui le contiennent.

C'est ainsi que l'on peut par exemple cristalliser l'acide adipique à partir du
25 mélange obtenu par hydroxycarbonylation d'acide penténoïque par l'eau et le monoxyde de carbone. Ce mélange réactionnel peut être mélangé avec l'acide carboxylique, en présence ou non du monoxyde de carbone utilisé pour la réaction d'hydroxycarbonylation, et l'ensemble être maintenu à une température de 80°C à 250°C, comme indiqué précédemment pour la recristallisation.

30 On peut également effectuer la cristallisation dans le réacteur d'hydroxycarbonylation, en laissant refroidir le mélange réactionnel, de préférence sous pression de monoxyde de carbone. Cette variante peut être mise en oeuvre notamment lorsque l'hydroxycarbonylation est conduite dans un acide carboxylique ou lorsqu'elle est conduite dans l'acide 3-penténoïque avec un taux de transformation de ce dernier
35 qui ne soit pas complet.

La réaction d'hydroxycarbonylation étant conduite en présence de monoxyde de carbone, il n'est généralement pas nécessaire de rajouter ce composé pour la cristallisation, mais le cas échéant cette possibilité n'est pas exclue.

De même, le promoteur utilisé dans la réaction d'hydroxycarbonylation pouvant être l'acide iodhydrique ou l'acide bromhydrique, il peut ne pas être nécessaire de rajouter de l'acide protonique fort. Cependant, on peut si on le souhaite compléter la quantité d'acide protonique fort présente dans le mélange réactionnel. On peut également comme pour la recristallisation de l'acide adipique opérer en l'absence d'acide protonique fort, bien que cette variante ne soit pas préférée.

La recristallisation selon l'invention peut être effectuée plusieurs fois successivement sur l'acide adipique, afin de diminuer encore la teneur en métal catalyseur. On peut également faire suivre une cristallisation ou recristallisation selon l'invention par une ou plusieurs recristallisations dans l'eau.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

Dans une ampoule de verre, on charge 5,2 g d'acide adipique contenant 31,2 μg de Co (0,0006 % en poids par poids d'acide adipique) et 7,5 ml d'acide acétique. L'acide adipique a été préparé par oxydation directe du cyclohexane en présence d'acétate de Co et a été purifié par recristallisation dans l'eau. Il ne contient pas d'impuretés organiques en quantités dosables.

L'ampoule ouverte est placée dans un autoclave de 125 ml que l'on ferme.

On met à froid un ciel d'azote (1 bar environ).

On chauffe à 185°C et on maintient environ 30 min à cette température.

Après refroidissement et purge de l'autoclave à l'azote, on filtre l'acide adipique et on rince l'autoclave avec quelques ml d'acide acétique.

On lave l'acide adipique filtré avec 2 fois 5 ml d'acide acétique, puis avec 3 fois 8 ml d'acide acétique.

On sèche l'acide adipique pendant une nuit à l'étuve (60°C). On dose le cobalt présent dans l'acide adipique final par plasma à induction couplée, couplé avec la spectrométrie de masse (IPC/Masse). On trouve 0,00008 % de Co en poids par poids.

EXEMPLE 2

On répète l'exemple 1 avec les mêmes charges et dans les mêmes conditions opératoires, mais en ajoutant au mélange réactionnel mis en oeuvre 10 équivalents molaires de HCl par équivalent molaire de Co présent dans l'acide adipique engagé.

Après le même traitement que pour l'exemple 1, on obtient un acide adipique final sec comprenant 0,000009 % de Co en poids par poids.

EXEMPLES 3 A 8

On répète l'exemple 1 dans les mêmes conditions opératoires, mais en ajoutant au mélange réactionnel mis en oeuvre HI (avec un rapport molaire HI/Ir indiqué dans le tableau 1 ci-après), en utilisant l'acide 3-penténoïque (P3) comme solvant de
 5 recristallisation et en mettant en oeuvre un acide adipique (AdOH) comportant de l'iridium. L'acide adipique a été préparé par hydroxycarbonylation de l'acide 3-penténoïque en présence d'un catalyseur à base d'Ir et a été purifié par recristallisation dans l'eau. Il ne contient pas d'impuretés organiques en quantités dosables.

10 Après la recristallisation, l'acide adipique est lavé avec de l'acide 3-penténoïque saturé en acide adipique, puis par de l'eau saturée en acide adipique.

Le tableau 1 ci-après rassemble les conditions dans lesquelles ont été réalisés les exemples (Tp = température) ainsi que les teneurs initiales et finales en Ir (Ir initial et Ir final) exprimées en microgrammes par gramme, de l'acide adipique mis en oeuvre.

15

Exemple	AdOH en g	P3 en g	Tp en °C	Durée en min	CO en bars	Rapport molaire HI/Ir	Ir initial	Ir final
Ex 3	2,7	3,9	185	20	30	10	5,0	0,76
Ex 4	1,43	2,0	90	120	30	10	5,0	2,6
Ex 5	5,2	7,8	185	30	30	20	2,2	0,42
Ex 6	6,2	9,3	185	30	1	20	2,2	0,56
Ex 7	2,9	4,5	185	1200	1	10	0,46	0,18
Ex 8	8,05	13	185	40	1	20	8,0	1,3

Tableau 1EXEMPLES 9 A 12

20

On répète les exemples 3 à 8, mais en mettant en oeuvre un acide adipique (AdOH) comportant du rhodium. L'acide adipique a été préparé par hydroxycarbonylation de l'acide 3-penténoïque en présence d'un catalyseur à base de Rh et a été purifié par recristallisation dans l'eau. Il ne contient pas d'impuretés
 25 organiques en quantités dosables.

Après la recristallisation, l'acide adipique est lavé avec de l'acide 3-penténoïque saturé en acide adipique, puis par de l'eau saturée en acide adipique.

Le tableau 2 ci-après rassemble les conditions dans lesquelles ont été réalisés les exemples (Tp = température) ainsi que les teneurs initiales et finales en Rh (Rh initial et Rh final) exprimées en microgrammes par gramme, de l'acide adipique mis en oeuvre.

Exemple	AdOH en g	P3 en g	Tp en °C	Durée en min	CO en bars	Rapport molaire HI/Rh	Rh initial	Rh final
Ex 9	4,99	7,5	190	30	30	10	9,5	3,2
Ex 10	5,02	7,5	190	30	1	13	9,5	3,1
Ex 11	5,04	7,5	190	30	0 (1 bar argon)	12	9,5	3,8
Ex 12	5,05	7,5	190	600	1	14	9,5	0,46

Tableau 2

10 **EXEMPLE 13**

Dans l'exemple 13, on répète la recristallisation décrite pour les exemples 3 à 8, en mettant en oeuvre l'acide adipique recristallisé obtenu dans l'exemple 7.

Le tableau 3 ci-après rassemble les conditions dans lesquelles a été réalisé l'exemple ainsi que les teneurs initiales et finales en Ir (Ir initial et Ir final) exprimées en microgrammes par gramme, de l'acide adipique mis en oeuvre.

Exemple	AdOH en g	P3 en g	Tp en °C	Durée en min	CO en bars	Rapport molaire HI/Ir	Ir initial	Ir final
Ex 13	1,26	2,0	185	30	1	30	0,18	0,14

Tableau 3

ESSAI COMPARATIF 1

On effectue une recristallisation dans l'eau d'un acide adipique obtenu par hydroxycarbonylation de l'acide 3-penténoïque en présence d'iridium et de HI. Cet acide
5 adipique a déjà subi une cristallisation et il contient encore 0,00022 % d'iridium.

La recristallisation s'effectue de manière classique par dissolution à 95°C environ de l'acide adipique dans le minimum d'eau, puis par refroidissement progressif de la solution obtenue, puis filtration, enfin lavage de l'acide adipique filtré avec 2 fois 5 ml d'eau et avec 3 fois 8 ml d'eau.

10 On sèche l'acide adipique pendant une nuit à l'étuve (60°C). On dose l'iridium présent dans l'acide adipique final. On trouve 0,00022 % de Ir en poids par poids). On n'a donc pas réussi à diminuer la teneur en iridium de l'acide adipique.

EXEMPLE 14

15

On réalise l'hydroxycarbonylation de l'acide 3-penténoïque avec les charges suivantes :

- 77,7 g d'acide 3-penténoïque
- 88,1 mg de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$
- 20 - 169,6 mg d'une solution aqueuse à 57 % en poids de HI
- 5,7 g d'eau en injection continue

La pression de monoxyde de carbone à la température de réaction (185°C) est maintenue à 22 bars et la réaction est arrêtée après une durée de 1 h 05 min.

25

Après refroidissement progressif sous la pression de monoxyde de carbone de 22 bars, on effectue le soutirage et la filtration de l'acide adipique cristallisé. Puis, par dosage par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie liquide à haute performance des composés du filtrat, on détermine un taux de transformation de l'acide 3-penténoïque de 56,6 %.

30

L'acide adipique ainsi cristallisé contient 0,000122 % d'iridium.

Cet acide adipique est recristallisé dans l'acide 3-penténoïque sous atmosphère de monoxyde de carbone (circulation au bulle à bulle).

Après la recristallisation, l'acide adipique est lavé avec de l'acide 3-penténoïque saturé en acide adipique, puis par de l'eau saturée en acide adipique.

35

L'acide adipique recristallisé et séché présente une teneur en iridium de 0,00002 % en poids par poids.

REVENDEICATIONS

1) - Procédé de cristallisation ou de recristallisation de l'acide adipique, caractérisé en ce que ladite cristallisation ou recristallisation est effectuée dans au moins un acide
5 carboxylique ayant un point de fusion inférieur à 20 °C et en ce que l'acide adipique soumis à la recristallisation a une pureté minimale de 95 % .

2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide carboxylique mis en oeuvre est choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques, saturés ou
10 comportant une insaturation éthylénique et de préférence parmi les acides monocarboxyliques, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

3) - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide carboxylique mis en oeuvre est choisi parmi l'acide acétique, l'acide propionique,
15 les acides butanoïques, les acides pentanoïques, les acides hexanoïques, les acides penténoïques.

4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cristallisation ou recristallisation est effectuée en présence de monoxyde de carbone.
20

5) - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le monoxyde de carbone constitue au moins en partie l'atmosphère surmontant la solution dans le réacteur de cristallisation ou de recristallisation ou crée dans ledit réacteur une pression supérieure à la pression atmosphérique.
25

6) - Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on opère sous une pression absolue de 0,5 bar à 50 bars de monoxyde de carbone.

7) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'acide
30 adipique brut soumis à la recristallisation a une pureté de 95 % à 99,95 %.

8) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise la recristallisation en présence d'un acide protonique fort.

9) - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'acide protonique fort est choisi parmi l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique.

5 10) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la quantité d'acide protonique fort varie de 0 à 100 moles par mole de métal catalyseur compris dans l'acide adipique et de préférence varie de 0 à 50 moles par mole de métal catalyseur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C55/14 C07C51/43

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.
X	FR 901 841 A (I.G.FARBENINDUSTRIE AG) 7 August 1945 DOCUMENT EN ENTIER ---	1-3,8,9
X	FR 1 349 134 A (SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.) 9 December 1963 see page 1, column 1, line 35 - line 39 see claims 1,2 ---	1-3
A	US 2 862 027 A (FELDMAN) 25 November 1958 see column 2, line 20 - line 30 see claim 1 -----	1,4

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

9 September 1997

Date of mailing of the international search report

15.09.97

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

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No
PCT/FR 97/00939

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 901841 A		NONE	
FR 1349134 A		NONE	
US 2862027 A	25-11-58	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demanda Internationale No
PCT/FR 97/00939

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C55/14 C07C51/43

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
X	FR 901 841 A (I.G.FARBENINDUSTRIE AG) 7 Août 1945 DOCUMENT EN ENTIER ---	1-3,8,9
X	FR 1 349 134 A (SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.) 9 Décembre 1963 voir page 1, colonne 1, ligne 35 - ligne 39 voir revendications 1,2 ---	1-3
A	US 2 862 027 A (FELDMAN) 25 Novembre 1958 voir colonne 2, ligne 20 - ligne 30 voir revendication 1 -----	1,4

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
- *L* 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 Septembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15.09.97

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

Klag, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/00939

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 901841 A		AUCUN	
FR 1349134 A		AUCUN	
US 2862027 A	25-11-58	AUCUN	